



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y
MATERIALES

***Síntesis y procesamiento de medios de
molienda de alúmina reforzada con zirconia a
partir de pseudoboehmita sembrada in-situ con
semillas de α -alúmina***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS
DE LOS MATERIALES

Presenta:

DANNA LIZETH TREJO ARROYO

ASESOR:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS: JUAN ZÁRATE MEDINA

COASESOR:

DOCTOR EN INGENIERIA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES:
JUAN MUÑOZ SALDAÑA

Morelia, Michoacán, Marzo del 2015.



INDICE

INDICE.....	i
INDICE DE FIGURAS.....	iii
INDICE DE TABLAS.....	vii
RESUMEN.....	viii
ABSTRACT.....	ix

CAPITULO I INTRODUCCIÓN

I.1 Objetivos.....	2
I.1.1 Objetivo general.....	2
I.1.2 Objetivos generales.....	2
I.2 Justificación.....	3
I.3 Hipótesis.....	4

CAPITULO II ANTECEDENTES

II.1 Alúmina.....	5
II.1.1 Pseudoboehmita como precursor de α -alúmina.....	7
II.1.2 Sembrado con semillas de α -Alúmina.....	9
II.1.3 Métodos de síntesis de α -alúmina.....	11
Procesamiento Sol-Gel.....	13
II.1.4 Sinterización, densificación y crecimiento de grano.....	14
II.2 Zirconia, ZrO_2	17
II.2.1 Poliformas de la zirconia.....	18
II.2.2 Estabilización de la zirconia.....	19
II.2.3 Transformación martensítica de la zirconia.....	21
II.2.4 Mecanismos de reforzamiento en la zirconia.....	22
II.2.5 Ferroelasticidad.....	24
II.2.6 Diagrama de equilibrio de fases del sistema ZrO_2 - $YO_{1.5}$	27
II.3 Compositos alúmina-zirconia.....	29
I.3.1 Métodos de síntesis del composito alúmina-zirconia.....	30
II.4 Método Rietveld.....	33
II.5 Fractura por indentación.....	34
II.5.1 Análisis de los métodos de prueba.....	35
II.6 La técnica de nanoindentación.....	37
II.6.1 Curvas de carga-desplazamiento.....	40
II.6.2 Propiedades mecánicas, dureza y módulo de Young.....	41
II.6.3 Efecto pop-in.....	42
II.7 Pruebas de impacto.....	43

CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 Síntesis de pseudoboehmita.....	46
III.2 Síntesis de polvos de zirconia y técnicas de caracterización.....	47
III.3 Obtención de medios de molienda a partir de las dos fases precursoras alúmina y zirconia t'	48
III.4 Técnicas de caracterización de compositos alúmina-zirconia t'	50
III.4.1 Densidad teórica y aparente.....	50
III.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	51
III.4.3 Pruebas de Impacto.....	51
III.4.4 Microdureza y tenacidad a la fractura.....	52
III.4.5 Nanoindentación.....	54

CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Caracterización de los polvos de zirconia x % mol $YO_{1.5}$	56
IV.1.1 Resultados de DRX.....	56
IV.1.2 Parámetros de red de 7YSZ.....	60
IV.1.3 Refinamiento por Rietveld de 7YSZ.....	61
IV.1.4 Tamaño de partícula de 7YSZ.....	64
IV.1.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de 7YSZ.....	65
IV.1.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM), alta resolución HRTEM y análisis químico EDS de los polvos 7YSZ.....	66
IV.2 Caracterización de compositos o medio de molienda alúmina-7YSZ.....	72
IV.2.1 Análisis por DRX de medios de molienda.....	72
IV.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de medios de molienda....	76
IV.2.3 Morfología y tamaño de grano de medios de molienda.....	80
IV.2.4 Densidad de Sinterización de medios de molienda.....	83
IV.2.5 Análisis microestructural superficial en función del tiempo y temperatura de sinterización.....	84
IV.2.6 Análisis microestructural de superficie de fractura.....	86
IV.2.7 Análisis microestructural superficial en función del tiempo y temperatura de sinterización de compositos AlZV.....	88
IV.2.8 Análisis microestructural de superficie de fractura AlZV.....	89
IV.3 Análisis fractográfico de compositos alúmina-zirconia t'	91
IV.4 Microscopía electrónica de transmisión MET (HRTEM, STEM, EDS) de compositos alúmina-zirconia t'	96
IV.5 Microindentación de medios de molienda alúmina-zirconia t'	106
IV.6 Nanoindentación de compositos alúmina-zirconia t'	108

IV.6.1	Morfología de indentación en modo AFM (Ensayo 1).....	108
IV.6.2	Curvas de carga-profundidad de penetración ($P-h_c$) (Ensayo 1).....	110
IV.6.3	Perfiles de huellas de residuales de indentación (Ensayo 1).....	111
IV.6.4	Morfología de Indentación en modo AFM (Ensayo 2).....	113
IV.6.5	Curvas de carga-profundidad de penetración ($P-h_c$) (Ensayo 2).....	113
IV.6.6	Perfiles de huellas residuales de indentación (Ensayo 2).....	114
IV.7	Propiedades mecánicas por nanoindentación de compositos alúmina-zirconia t'	116
IV.8	Análisis superficial por AFM de fenómenos involucrados en el composito alúmina-zirconia t'	120

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES 123

REFERENCIAS.....125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Estructura de la celda unitaria del corindón (Al_2O_3). (a) Subred catiónica, A_i , vectores base hexagonal, (b) Localización de sitios octaedrales.....	6
Figura 2.2	Secuencia de deshidratación de pseudoboehmita.....	8
Figura 2.3	Microestructura de tipo vermicular de la α -alúmina.....	10
Figura 2.4	Representación esquemática de las poliformas de ZrO_2 (a) Cúbica, (b) Tetragonal, (c) Monoclínica.....	19
Figura 2.5	Zirconia estabilizada con itria; estructura cúbica fluorita.....	20
Figura 2.6	Redireccionamiento Ferroelástico.....	26
Figura 2.7	Diagrama de equilibrio de fases del sistema Zr_2O - $YO_{1.5}$	28
Figura 2.8	Tipos de indentadores. (a) Puntigrado, (b) Esférico.....	39
Figura 2.9	Forma general de la curvas carga y descarga $P-h$	41
Figura 2.10	Curva carga-desplazamiento de un material sólido-frágil donde se muestra un evento "Pop-in".....	43
Figura 3.1	Ruta del diseño experimental para la obtención de medios de molienda alúmina-zirconia.....	45
Figura 3.2.	Maduración de aglomerados esféricos de composito alúmina- zirconia.....	49
Figura 3.3	Configuración de una indentación Vicker's en un material frágil...53	
Figura 4.1	Patrón de DRX de los polvos de YSZ (6.5% mol $YO_{1.5}$)	

	calcinados a: 800°C, 1000°C, 1300°C.....	57
Figura 4.2	Patrón de DRX de los polvos de YSZ (7.5% mol YO _{1.5}) calcinados a: 800°C, 1000°C, 1300°C.....	58
Figura 4.3	Patrón de DRX de los polvos de YSZ (8.5% mol YO _{1.5}) calcinados: 800°C, 1000°C, 1300°C.....	59
Figura 4.4	Patrones de difracción de rayos X de la región de alto ángulo de los polvos calcinados a 800°C por 1 h.....	60
Figura 4.5	Gráfica de la variación de los parámetros de red de las diferentes composiciones de los polvos zirconia.....	61
Figura 4.6	Patrón de DRX de los polvos de 7YSZ. Plano del refinamiento por Rietveld, la línea azul y roja representan los datos por Rietveld en la fase tetragonal y cúbica de la zirconia, respectivamente, y la línea negra representa los datos experimentales.....	63
Figura 4.7	Tamaño de partícula 7YSZ en función del tiempo de molienda.....	65
Figura 4.8	Polvos de 7YSZ calcinados a 800°C con 2h de molienda (a) 3700x, (b) 10000x.....	66
Figura 4.9	(a) Mapeo químico de polvos de 7YSZ calcinados a 800°C con 2h de molienda, (b) Análisis por EDS.....	66
Figura 4.10	(a) Imagen campo claro por MET de polvo de 7YSZ calcinado a 800°C, (b) MET-barrido lineal.....	67
Figura 4.11	(a) Perfil de concentración de la partícula en forma de aguja (b) EDS sobre la misma región.....	68
Figura 4.12	Micrografía obtenida por MET de polvos 7YSZ calcinados a 800°C. (a) MET-barrido, (b) EDS.....	68
Figura 4.13	Imagen de MET de campo claro, donde se presentan patrones de Moiré.....	69
Figura 4.14	Imagen de HRTEM y patrones de difracción obtenidos de la transformada de Fourier de polvos 7YSZ calcinados a 800°C por 1 h.....	70
Figura 4.15	Imagen de HRTEM y patrones de difracción de polvos 7YSZ calcinados a 1300°C por 1 h y molidos por 2h,.Los insertos corresponden a patrones de DRX por medio de la transformada de Fourier.....	71
Figura 4.16	Medios de molienda alúmina-zirconia t' sinterizados a 1550°C/2h.....	72
Figura 4.17	Patrón de DRX de los medios de molienda α -Al ₂ O ₃ sin refuerzo calcinados a 1200°C.....	73
Figura 4.18	Patrón de DRX de los medios de molienda de alúmina-zirconia t', calcinados a 800, 1000 y 1200°C, (a) IR5, (b) IR10.....	75
Figura 4.19	Patrón de DRX de una muestra IR10 calcinada a 1300°C.....	76
Figura 4.20	Micrografías de MEB de medios alúmina-7YSZ sinterizados a 1550°C por 2 h, (a) Superficie IR5, (b) Superficie de fractura IR5,	

	(c) Superficie IR10, (d) Superficie de fractura IR10.....	78
Figura 4.21	Imagen del mapeo químico del medio de molienda IR5 sinterizado a 1550°C por 2 h. Imagen del espectro de EDS del medio IR5.....	78
Figura 4.22	Imagen del mapeo químico del medio de molienda IR10 sinterizado a 1550°C por 2 h. Imagen del espectro de EDS del medio de molienda de IR10.....	79
Figura 4.23	Imagen a 20000X del mapeo químico de un medio de molienda IR5 con su respectivo EDS.....	80
Figura 4.24	Imagen a 5000X del mapeo químico de la superficie de fractura del medio de molienda IR5.....	80
Figura 4.25	Micrografías obtenidas por MEB de la superficie los medios de molienda tratados térmicamente, (a) AI, (b) IR5, (c) IR10.....	82
Figura 4.26.	Micrografías obtenidas por MEB a diferentes magnificaciones de granos de zirconia aislados en la superficie de un medio de molienda.....	83
Figura 4.27	Superficie de los medios IR10: (a) 1550°C/2h, (b) 1550°C/4h, (c) 1600°C/2h.....	86
Figura 4.28	Superficie de fractura de los medios IR10, (a) 1550°C/2h, (b) 1550°C/4h, (c) 1600°C/2h.....	87
Figura 4.29	Superficie de los medios AlZV, (a) 1550°C/2h, (b) 1550°C/4h, (c) 1600°C/2h.....	89
Figura 4.30	Superficie de fractura de los medios AlZV, (a) 1550°C/2h, (b) 1550°C/4h, (c) 1600°C/2h.....	91
Figura 4.31	Micrografías de la superficie de fractura de un medio IR10 sinterizado a 1600°C/2h, (a) zona de daño, (b) magnificación 10000x.....	92
Figura 4.32	Micrografías de la superficie de fractura de un medio AlZV sinterizado a 1550°C/4h, (a) zona de daño, (b) magnificación 10000x.....	93
Figura 4.33	(a) Micrografía de la superficie de fractura de un medio sinterizado a 1600°C/2h, (b) mapeo químico realizado en la misma zona.....	94
Figura 4.34	(a) Micrografía de la superficie de fractura de un medio IR10 sinterizado a 1600°C/2h, (b) mapeo químico realizado en la misma zona.....	95
Figura 4.35	Micrografía de la superficie de fractura de un medio de molienda IR10 sinterizado a 1600°C/2h.....	95
Figura 4.36	Micrografía obtenida por MET. Daño inducido por esfuerzo de corte en el composito alúmina-zirconia- t'	97
Figura 4.37	Micrografía obtenida por MET. Generación de dislocaciones en la región de alúmina del composito alúmina-zirconia t'	98
Figura 4.38	Micrografías obtenida por MET y análisis químico por EDS de una partícula de zirconia t' inmersa en la matriz de alúmina..	99

Figura 4.39 (a) Micrografía obtenida por MET de un fragmento de Alúmina con una huella remanente de zirconia t' en la matriz, (b) HRTEM y patrón de difracción por medio de la transformada de Fourier.....	101
Figura 4.40 Micrografías obtenidas por MET de campo claro de la región de una partícula de 7YSZ fracturada.....	102
Figura 4.41 Partícula de 7YSZ. Imagen de campo oscuro, barrido lineal por STEM, análisis por EDS.....	102
Figura 4.42 Micrografía obtenida por el análisis HRTEM y su patrón de difracción obtenido a través de la transformada de Fourier.....	104
Figura 4.43 (a) HRTEM de un medio de molienda alúmina-zirconia t' y sus patrones de difracción por la transformada de Fourier (b) patrón de difracción de zirconia t' , (c) patrón de difracción de alúmina.....	105
Figura 4.44 Micrografías obtenidas por MEB de las microindentaciones realizadas en un medio de molienda de alúmina.....	106
Figura 4.45 Micrografías obtenidas por MEB de un medio de molienda Indentado.....	107
Figura 4.46 Micrografía obtenida por MEB del mapeo químico de una muestra IR10 en una zona indentada.....	108
Figura 4.47 Topografía de una muestra obtenida por AFM, granos de zirconia t' inmersos en la matriz de alúmina.....	109
Figura 4.48 Topografía de las huellas de indentación de una matriz de 5X5 a carga de 2500 μN , realizadas en un medio IR10.....	109
Figura 4.49 Curvas de $P-h_c$ obtenidas de los ensayos de nanoindentación de la matriz de 5X5 a carga de 2500 μN . (a) Huellas remanentes de indentación, (b) Curvas $P-h_c$, correspondientes a todas la indentaciones, (c) Curvas correspondientes a las indentaciones en la región de zirconia.....	111
Figura 4.50 Gráficas de los perfiles de las huellas de indentación realizadas en el medio IR10.....	112
Figura 4.51 Imagen de AFM de las huellas de indentación de una matriz de 3X3 a carga de 1500 μN realizadas en un medio IR10.....	113
Figura 4.52 Curvas $P-h_c$ obtenidas de los ensayos de nanoindentación de la matriz de 3X3 a carga de 1500 μN . (a) Huellas remanentes de indentación, (b) Curvas $P-h_c$, correspondientes a todas la indentaciones realizadas, (c) Curvas correspondientes a las indentaciones en la región de alúmina, (d) Curvas correspondientes a las indentaciones en la región de zirconia.....	114
Figura 4.53 Gráficas de los perfiles de las huellas de indentación realizadas en el medio IR10.....	115
Figura 4.54 Gráficas de los resultados de los valores de dureza (H) y Módulo de Young (E_r).....	116
Figura 4.55 Análisis de los datos de nanoindentación: (a) comparación	

	de las curvas de $P-h$, (b) régimen elástico y el ajuste Hertz para calcular el módulo elástico reducido.....	117
Figura 4.56	(a) Módulo elástico en función de las posiciones relativas de la huella a la interface zirconia t' /alúmina, (b) representación esquemática de la posible interacción del campo de deformación de la indentación con las diferentes fases.....	118
Figura 4.57	(a) Curvas individuales de indentación “esfuerzo-deformación” para tres puntos en el compuesto: matriz de alúmina (combinación del material IV), solo zirconia t' (I), zirconia t' influenciada por la matriz de alúmina, (b) Acercamiento de la región de deformación elástica para las curvas de zirconia t'	120
Figura 4.58	Imagen de AFM. Intensificación de los granos de zirconia t' y crecimiento de la grieta.....	122
Figura 4.59	Imagen AFM del compuesto IR10: (a) comportamiento del crecimiento de la grieta alrededor de la partícula de zirconia t' , (b) mayor magnificación de la zona de proceso.....	122

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla IV.1	Parámetros obtenidos mediante el análisis de Rietveld.....	64
Tabla IV.2	Tamaño de partícula de polvos de zirconia.....	65
Tabla IV.3	Tamaño promedio de grano.....	82
Tabla IV.4	Densidad teórica y Densidad aparente.....	84

RESUMEN

En este proyecto se obtuvieron composites esféricos o medios de molienda para molinos de atrición de α -alúmina y zirconia en fase tetragonal prima, “no transformable” (t), a partir de la síntesis de polvos precursores de pseudoboehmita con siembra in-situ de semillas de α -alúmina y de polvos de zirconia estabilizada con óxido de itrio. La obtención de los composites esféricos se realizó por sol-gel y goteando la suspensión coloidal a través de una columna de aglomeración conteniendo dos medios inmiscibles para la formación y resistencia en verde de los aglomerados esféricos. La temperaturas de sinterización manejadas fueron de 1550°C/2 y 4h y 1600°C/2h.

Se analizaron los resultados de la síntesis de los polvos de zirconia por técnicas como difracción de rayos X (DRX), refinamiento por el método Rietveld, microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), alta resolución (HRMET). De los cuales se corroboró que los polvos se encuentran en su fase tetragonal no transformable con la composición de 7.5% mol $YO_{1.5}$.

Los resultados revelaron que los composites alúmina-zirconia t' con 90% en peso de α -alúmina y 10% en peso de zirconia t' , presentaron mejores características físicas y mecánicas que los composites en composición con 95% α -alúmina y 5% zirconia t' .

El mecanismo de refuerzo presente de las partículas de zirconia t' en la alúmina es debido a una combinación de esfuerzo compresivo residual en la matriz y a la reorientación de los dominios ferroelásticos de la zirconia t' , no se observó la fase monoclinica de la zirconia debida a la transformación martensítica de $t \rightarrow m$ al someter los medios de molienda a esfuerzos de compresión-tensión para la preparación de las muestras para los diferentes ensayos realizados.

Palabras clave: pseudoboehmita, α -alúmina, zirconia t' , reforzamiento, ferroelasticidad.

ABSTRACT

In this project spherical composites or grinding medias of α -alumina and tetragonal prime zirconia (t') phase “non transformable” for attrition mills were obtained from precursors powders synthesis seeded in-situ pseudoboehmita with α -alumina seeds and yttrium oxide stabilized zirconia powders. Obtaining spherical composites was performed by means of sol-gel process and dripping colloidal suspension through an agglomeration column that contained two immiscible liquids for spherical agglomerate forming and green strength. The sintering temperatures used were 1550°C/2 y 4h and 1600°C/2h.

The results of the synthesis of the zirconia powders by techniques as X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and high resolution (HRTEM) were analyzed. Of which it was corroborated that the powders are in their non transformable tetragonal phase with the composition of 7.5 mol % YO_{1.5}.

The results revealed that the alumina-zirconia t' composites with 90 wt % alumina and 10 wt % zirconia t' had better physical and mechanical characteristics than composites compounded with 95 wt % α -alumina y 5 wt % zirconia t' .

The toughening mechanism present in the zirconia particles in the alumina matrix is due to a combination of residual compressive stress and ferroelastic domain switching in zirconia t' . No monoclinic phase of zirconia due to martensitic transformation $t \rightarrow m$ by subjecting the grinding composites to compression-tensile stress for the preparation of samples for various tests was observed.

Keywords: pseudoboehmite, α -alumina, zirconia t' , toughening, ferroelastcity.

CAPITULO I INTRODUCCIÓN

Las habilidades del hombre para producir materiales tanto estructurales como funcionales datan de mucho tiempo atrás, desde la formación o producción de más materiales y menos frágiles diferentes a los metales, poniendo su principal atención en los aspectos tanto económicos como tecnológicos y científicos.

Los materiales cerámicos con su multiplicidad de combinación de elementos y arreglos estructurales pueden poseer propiedades múltiples y únicas que aún no han sido descubiertas en su totalidad. Hoy en día, los materiales cerámicos han encontrado una gama de aplicaciones estructurales y funcionales que emergen de la clase de materiales necesarios para implementar tecnologías avanzadas.

La implementación ingenieril de cerámicos avanzados aún es entorpecida debido a los defectos obtenidos durante su proceso de formado y a su naturaleza frágil ^[1,2]; sin embargo, la tecnología de procesamiento de cerámicos avanzados para aplicaciones estructurales ha tenido gran avance en los últimos años. La fragilidad inherente de los materiales cerámicos representa un mayor problema de diseño desde la perspectiva de fiabilidad estructural ^[3] así a pesar de que la superficie final sea terminada lo mejor posible, la pregunta surge de ¿Cuánto soportará el material con fallas pre-existentes en el material? La respuesta a esta y otras preguntas se pueden resolver enfocando las investigaciones al diseño y procesamiento de materiales deseados en particular.

Los materiales cerámicos son materiales no metálicos y no orgánicos y básicamente se diferencian de los metales por su tipo de enlace ya que los materiales cerámicos poseen enlaces iónicos o covalentes. Los cerámicos pueden constar de un solo elemento como el carbón en sus dos diferentes formas como diamante y como grafito o pueden ser compuestos de más elementos ^[1,4].

Dentro de los materiales cerámicos de mayor importancia tecnológica se encuentra la alúmina que es uno de los materiales cerámicos más importantes y versátiles utilizados debido a la gran combinación de sus propiedades físicas y químicas que presenta, como alta dureza, gran resistencia a soportar ambientes corrosivos incluso a alta temperatura, alta resistencia al desgaste, resistencia al choque térmico entre otras, sin embargo, este material presenta una alta fragilidad reflejada en su baja tenacidad a la fractura ~ 3 MPa [5,6] lo que podría limitarlo para algunas aplicaciones ingenieriles [1,7].

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo general

El objetivo general de esta investigación se enfoca en la obtención de medios de molienda de alúmina reforzada con zirconia para molinos de atrición con propiedades mecánicas mejoradas, obtenidas a partir de polvos precursores de pseudoboehmita con siembra in-situ de semillas de α -alúmina y zirconia con fase “no transformable” que permita el entendimiento fundamental de los mecanismos de reforzamiento por ferroelasticidad en composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

1.1.2 Objetivos particulares

- Sintetizar polvos de zirconia estabilizada con itria en fase tetragonal no transformable (t' -YSZ) por el método de precipitación; así como la caracterización de los mismos empleando diferentes técnicas como DRX-Rietveld, MEB, MET, HRTEM.
- Síntesis y aglomeración de medios de molienda o composites alúmina-zirconia a través de una ruta común de procesamiento y de una ruta alterna, así como la determinación de la mejor ruta de procesamiento sobre

las propiedades físico-químicas de los medios de los composites con el fin de reducir tiempos y costos de procesamiento.

- Caracterización estructural de los medios de molienda o composites empleando diferentes técnicas como DRX, MEB, EDS, MET, HRTEM, STEM fractografía, microdureza Vickers, Módulo elástico; principalmente determinando las propiedades mecánicas del material a través de los ensayos de nanoindentación.

- Entender el mecanismo de reforzamiento por redireccionamiento de dominios ferroelásticos a través de estudios microestructurales por microscopía de fuerza atómica AFM en muestras bajo esfuerzo “in-situ” en dispositivos de compresión miniatura.

1.2 Justificación

La alúmina es uno de los materiales estructurales más estudiados, debido a sus buenas propiedades tanto físicas como químicas. Por lo que se lucha día a día por descubrir nuevos procesos u optimizar los ya existentes para el mejoramiento de sus propiedades.

Los medios de molienda son parte de un método muy importante para la preparación de materiales utilizados en la investigación, que es la molienda por medio de molinos de atrición. Los medios de molienda deben de cumplir con ciertos requisitos para un óptimo desempeño y rendimiento en cuanto a sus propiedades químicas y mecánicas, deben ser capaces de soportar todos los esfuerzos mecánicos que se generan durante la molienda. La α -alúmina, es un material que cumple con la mayoría de estos requisitos, aunque por su gran dureza se convierte en un material muy frágil con una baja tenacidad a la fractura la cual, se puede incrementar reforzándola con partículas dispersas de otro material como la zirconia. La zirconia en fase tetragonal t ,

refuerza la matriz de alúmina por medio de diferentes eventos que ocurren derivados de la transformación martensítica $t \rightarrow m$. Sin embargo, la alúmina reforzada con partículas zirconia t para aplicaciones estructurales, como los medios de molienda, es sometida a diferentes ciclos constantes de impacto, fricción, entre otros, que generan grandes esfuerzos, induciendo rápidamente la transformación martensítica, y con subsecuente falla catastrófica.

La zirconia en fase tetragonal “no transformable” t' , tiene sus aplicaciones en recubrimientos de barreras térmicas en turbinas de gas como en la industria aeroespacial. Esta fase t' de la zirconia suprime la transformación martensítica por un efecto ferroelástico bajo la acción de una carga aplicada, incluso a altas temperaturas. Sin embargo su efecto no se ha demostrado en materiales a mayor volumen.

Este trabajo presenta información tanto teórica como experimental para desarrollar de un método de síntesis y procesamiento de medios de molienda de alúmina reforzados con partículas dispersas de zirconia t' , donde se estudia el comportamiento ferroelástico que presentan las partículas de zirconia t' en el volumen del composito.

1.3 Hipótesis

La alúmina es un material muy rígido lo que conlleva a ser un material frágil. Aprovechando la etapa de síntesis, del proceso de aglomeración de los medios de molienda o compositos, se pretende dispersar una fase de refuerzo como zirconia en fase tetragonal “no transformable”, ya que debido a su mecanismo de reforzamiento ferroelástico que presentan, se pueden obtener medios de molienda con propiedades mecánicas mejoradas como tenacidad a la fractura, dureza, módulo de Young, resistencia al desgaste, etc., para poder soportar los esfuerzos generados durante la molienda mecánica con un mayor tiempo de vida útil.

CAPITULO II ANTECEDENTES

En este capítulo se realiza una revisión de los temas más importantes relacionados con los materiales cerámicos utilizados para el presente trabajo, como son la alúmina y la zirconia en sus distintas facetas, así como la síntesis de los polvos precursores de éstos y obtención de composites del mismo sistema, propiedades mecánicas, entre otros temas relacionados. Uno de estos temas es la medición de propiedades mecánicas utilizando la técnica por nanoindentación, una de las técnicas más innovadoras, utilizada en esta investigación.

II.1 Alúmina

La alúmina, óxido de aluminio (Al_2O_3), existe en la naturaleza en forma de corindón. El óxido de aluminio fundido y vuelto a cristalizar es idéntico en sus propiedades físicas y químicas al corindón natural. La estructura tipo corindón es una estructura binaria de gran importancia, y el óxido de aluminio Al_2O_3 es el material más importante que posee dicha estructura. También existen otros materiales con la misma estructura como: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 , Ga_2O_3 y Rh_2O_3 . Se trata de una red de Bravais romboédrica, pero que se aproxima mucho a una red hexagonal. Se encuentran 30 iones por cada punto reticular (y por celda unitaria) y la fórmula química de la alúmina Al_2O_3 , exige que estos 30 iones estén divididos en 12 Al^{3+} y 18 O^{2-} , basado en relación estequiométrica catión:anión 2:3, los aniones O^{2-} están dispuestos en un empaquetamiento próximo al hexagonal compacto y los cationes llenan 2/3 de los huecos octaédricos [8], en la Figura 2.1 (a), se puede observar como dos de tres huecos son ocupados por iones de aluminio en el corindón y el sitio octaedral que queda permanece vacío. La capa superior catiónica tiene la misma configuración pero es cambiada por un espaciado atómico y así sucesivamente es formado el empaquetamiento atómico HCP. Estos sitios

octaedrales forman un arreglo hexagonal con los mismos espaciamentos. El número de coordinación de los cationes es 6 y el de los aniones 4. Para lograr una distribución uniforme de los cationes y de los aniones, cada octaedro Al-O comparte una cara y tres aristas con un octaedro adyacente.

La Figura 2.1 (b), muestra una sola subred catiónica la cual se repite después de tres capas. Tomando en cuenta el espaciamiento periódico de ambas capas catiónicas y aniónicas, la estructura se repite en si misma después de seis capas incrementando la dimensión de la celda unitaria a 12.97 Å.

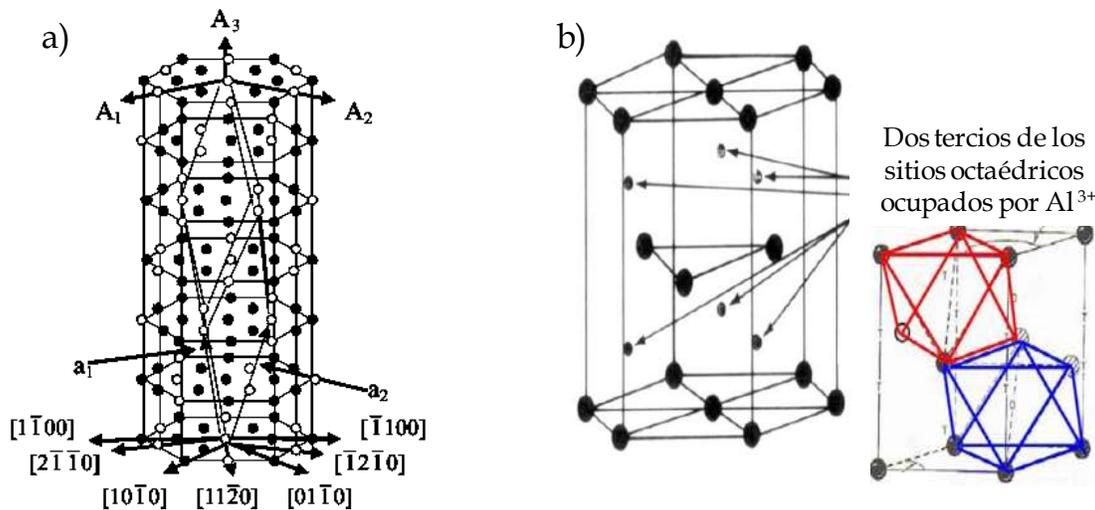


Figura 2.1 Estructura de la celda unitaria del corindón (Al_2O_3). (a) Subred catiónica, A_i vectores base hexagonal, (b) Localización de sitios octaedrales [8].

Por otro lado, a la alúmina solo le superan en dureza el diamante y algunas sustancias sintéticas, concretamente el carburo de silicio. A temperatura ordinaria el óxido de aluminio es insoluble en todos los reactivos químicos comunes.

Existen grados técnicos de alúminas como: “calcinadas” usadas para cerámicos abrasivos o materiales con diferentes grados de transformación. La

α -alúmina es la fase estable; por su parte, las impurezas y aditivos suelen afectar esa temperatura de transformación. El tamaño de cristal del corindón se encuentra en función del hidróxido precursor, temperatura, tiempo y ambiente de calcinación. La “alúmina tabular” está compuesta por grandes cristales α -alúmina bien desarrollados y en forma de plaquetas. Corindón, esmeril, zafiro y rubí, todos consisten de la fase designada α -alúmina. Otros minerales nativos han sido nombrados como “diáspora” ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), “gibbsita” ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), “bauxita” ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); además también se caracteriza un producto mineral y artificial obtenido de un precipitado de hidróxido de aluminio a partir de sulfato de aluminio llamado “boehmita” ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, donde $1 < x < 2$). La Gibbsita es monoclinica (P21/n, $a=5.0626\text{\AA}$, $b=8.6719\text{\AA}$, $c=9.4254\text{\AA}$, $\beta=90.26^\circ$). La boehmita es ortorrómbica con grupo espacial *Amam* ($a=3.6936\text{\AA}$, $b=12.214\text{\AA}$, $c=2.8679\text{\AA}$). La diáspora es ortorrómbica con grupo espacial *Pbnm* ($a=4.4007\text{\AA}$, $b=9.4253\text{\AA}$, $c=2.8452\text{\AA}$) [10]. En el sistema de nomenclatura para las fases de alúmina trivalente, las series “alfa” incluyen diáspora y corindón; las series “gamma” incluyen gibbsita, bauxita (boehmita) y alúmina gamma. Esta clasificación está basada en el producto final de calcinación, aunque eso es arbitrario ya que la gamma alúmina también se transforma en α -alúmina [7].

II.1.1 Pseudoboehmita como precursor de α -alúmina

Por otra parte, se han distinguido 3 tipos de precipitados de soluciones de sulfato de aluminio e hidróxido de amonio, las cuales se han designado como α , β y γ alúmina. También se ha encontrado que los geles amorfs precipitados de sales de aluminio a un pH alrededor de 7 son impuros y contienen cantidades significantes de aniones. Las precipitaciones a un pH más alcalino, alrededor de 9, son más puras y no estrictamente amorfas. Un ejemplo de ello es el producto que ocurre como una etapa intermedia en la secuencia de envejecimiento del gel de hidróxido de aluminio conocido como boehmita gelatinosa o boehmita pobremente cristalizada [7,10,11]. La

cristalinidad de la boehmita depende fuertemente de sus condiciones de preparación, por lo que presenta una graduación en el tamaño de cristal y espaciamientos- d [12,13] en función de las condiciones de síntesis. La boehmita pobremente cristalizada es llamada “pseudoboehmita” y tiene un tamaño de cristalita muy pequeño del orden nanométrico. Además, contiene más del 15% en peso de agua correspondiente a la composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x > 1$. Cuando las soluciones acuosas son envejecidas a temperaturas inferiores a 350°K , la pseudoboehmita se convierte a $\text{Al}(\text{OH})_3$ cristalina que es la fase termodinámicamente estable en este rango de temperatura.

La materia prima principal para la obtención de α -alúmina son los hidróxidos de aluminio y oxihidróxidos de aluminio, obtenidas por método húmedo, sol-gel, precipitación de soluciones, etc. las cuales, bajo tratamiento térmico, sufren una secuencia de transformaciones hasta llegar a la fase deseada del corindón o α -alúmina. Los oxihidróxidos e hidróxidos de aluminio son, generalmente, las sustancias precursoras que sirven de materia prima para la obtención de alúminas metalúrgicas, cerámicas y activadas de transición con alto valor agregado [14-16]. El componente $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $1 < x < 2$ (pseudoboehmita), bajo tratamientos térmicos sufre transformaciones similares a las de la boehmita bien cristalizada. La Figura 2.2, muestra la secuencia de deshidratación de pseudoboehmita [1,7,12].

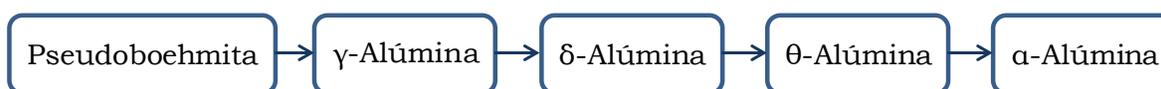


Figura 2.2 Secuencia de deshidratación de pseudoboehmita [7].

La primera transformación ocurre $\sim 450^\circ\text{C}$ que es de: pseudoboehmita \rightarrow $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para formar una espinela metaestable con los átomos de oxígeno en empaquetamiento cúbico y los iones de aluminio en

ambas coordinaciones tetraédricas y octaédricas y la densidad del cristal cambia de 3.01 a 3.2 g/cm³, respectivamente. La transformación de alúminas de transición entre γ -, δ - y θ -Al₂O₃ se describe como un incremento más ordenado de la subred de aluminio para producir un intermedio entre la estructura defectuosa de espinela y corindón, hasta que la densidad teórica incrementa hasta 3.56 g/cm³ para la θ -Al₂O₃. La transformación de θ -Al₂O₃ a α -Al₂O₃ involucra un proceso reconstructivo muy significativo en la subred de oxígeno del empaquetamiento cúbico a empaquetamiento hexagonal compacto donde, generalmente, se requieren temperaturas alrededor de ~1200° C para la transformación final a la fase del corindón, además ocurre un encogimiento adicional para α -Al₂O₃ con una densidad teórica final de 3.986 g/cm³ [10,11,16-19].

II.1.2 Sembrado con semillas de α -Alúmina

Como el proceso sol-gel utiliza materiales de inicio como alcóxidos, óxidos u oxihidróxidos es posible lograr un mezclado a escala atómica, lo cual es la base para lograr una muy buena homogenización y conformado ya sea durante o después de la gelación. Sin embargo, puede haber algunas dificultades relacionadas a las transformaciones de la fase metaestable antes de alcanzar la fase termodinámicamente estable que es el corindón (α -Al₂O₃) [20].

Los mecanismos de nucleación y crecimiento de la α -alúmina son directamente los responsables de la evolución microestructural en esta alúmina derivada de pseudoboehmita. Se ha mostrado en algunos estudios que la temperatura de sinterización para los geles de boehmita es de 1600°C para alcanzar una densificación cercana a la teórica, mostrando una microestructura con porosidad inter e intragranular de tipo vermicular con un crecimiento de grano anormal en forma de plaquetas siendo el típico crecimiento de la alúmina [18-22] como se observa en la Figura 2.3.

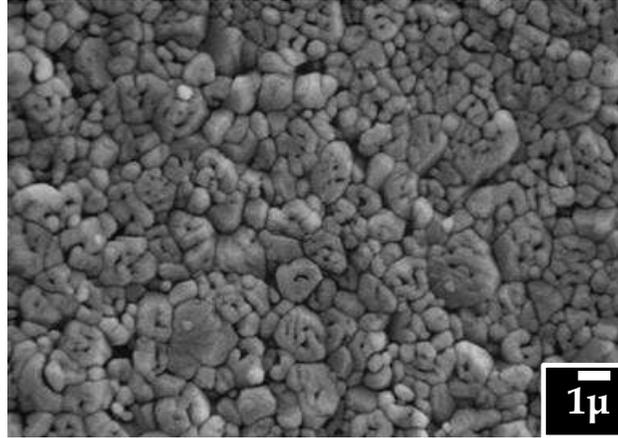


Figura 2.3 Microestructura de tipo vermicular de α -alúmina [17].

Los materiales tienden a un crecimiento policristalino. Este comportamiento es relacionado a la segunda ley de la termodinámica y la entropía del sistema. Lo que pasa, es que un gran número de núcleos comienzan a aparecer. Todos estos núcleos crecen a la misma velocidad y se produce un gran número de pequeños cristales que, con el incremento de la temperatura, comienzan a crecer. Si se desea restringir el crecimiento de uno de estos cristales, se puede introducir núcleos para que crezcan preferencialmente a expensas de otros. Por lo que se puede usar aditivos o más concretamente un cristal “semilla” como núcleo y establecer bien las condiciones para bajar la barrera de nucleación permitiendo que la transformación ocurra a una velocidad razonable y, a más bajas temperaturas [20,23-25]. El efecto de estas semillas es primeramente dependiente de la similaridad de la estructura del cristal, en este caso, con la α -alúmina. Los aditivos con una estructura de cristal muy diferente tienden a tener menos efecto sobre la transformación a la fase α -alúmina [26]. Es sabido que el sembrado de partículas iso-estructurales en una fase metaestable es un punto clave para un mejor control microestructural, en cuanto a la alúmina, se logra además la reducción en la temperatura de transformación de fases [27] y las temperaturas de sinterización, inhibiendo así el crecimiento de grano [11,19,23,24]. Yoshizawa y col.[28], estudiaron el efecto del sembrado en

hidróxidos de aluminio comercial sobre la temperatura de transición a la α -alúmina y las características y propiedades de los cuerpos sinterizados; determinaron que la adición de una pequeña cantidad de partículas finas de α -alúmina como semillas, disminuyó drásticamente la temperatura de transición a α -alúmina; el tamaño de partícula resultante del polvo con siembra obtenido a baja temperatura fue mucho más pequeño que el polvo sin siembra. No se evitó el crecimiento de grano anormal, sin embargo, fue más pequeño y el número de granos específico fue más alto. Baca y col. [20] estudiaron la cinética de cristalización de α -alúmina obtenida de boehmita sembrada con 5% en masa de Fe_2O_3 y lo compararon con geles de boehmita sin siembra y sembrados con α -alúmina y concluyeron que el proceso de transformación es igual para todos los casos sin embargo, la temperatura de transformación disminuyó por el orden de 200°C . Zárate y col. [21], dedujeron que, con el incremento del contenido de ZrO_2 , en composites de alúmina-zirconia sin siembra y sembrados con semillas de α -alúmina, producidos por el método sol-gel se redujo la temperatura de transformación de $\theta \rightarrow \alpha$ -alúmina; así mismo, la sinterabilidad de los composites mejoró adicionando las semillas, manteniendo la densidad de sinterización por arriba del 95% para todas las composiciones estudiadas [17,28].

II.1.3 Métodos de síntesis de α -alúmina

Existen varias rutas o métodos de síntesis para la obtención de α -alúmina dependiendo de las propiedades deseadas del producto final [29-39]. Generalmente, las características de los polvos como pureza, distribución de tamaño de partícula, morfología de grano, área superficial, etc., son influenciados por los métodos de procesamiento usados para su preparación. La α -alúmina es preparada por diversos procesos como *freeze drying*, evaporación por plasma, sol-gel, precipitación de soluciones, hidrólisis, pirólisis de sales apropiadas, procesos hidrotérmicos y solvotermales, proceso Bayer [32], etc. En el proceso Bayer el hidróxido de aluminio (con

impurezas), es mezclado con hidróxido de sodio para precipitar las impurezas y obtener el hidróxido de aluminio puro. La alúmina final que se obtiene por este proceso no es totalmente pura y las impurezas pueden afectar las propiedades del producto final.

Krell y col. ^[2], sinterizaron componentes de alúmina con una microestructura sub-micrométrica para aplicaciones estructurales dentro de la industria a partir de un procesamiento de polvos en húmedo y manufacturados por prensado isostático en frío o formado en húmedo con posterior sinterización. Takayuki y col. ^[12], sintetizaron alúmina por medio de síntesis hidrotérmica de pseudoboehmita en soluciones ácidas y alcalinas para estudiar el efecto de la cristalinidad de boehmita en las temperaturas de transición de las alúminas. Kwon y Messing ^[22] prepararon cerámicos de alúmina porosos por medio del método convencional de sinterización, utilizando como mezcla boehmita sembrada con partículas de α -alúmina, esto para maximizar la porosidad debido a la diferencia de volumen específico entre la boehmita y la α -alúmina obteniendo cerámicos porosos, ellos concluyeron que se deben de cambiar algunos parámetros del proceso como densidad en verde, sembrado de boehmita y la estabilidad del sol ya que estos parámetros no son diseñados para producir cerámicos porosos para adaptar la distribución del tamaño de poro. Lin y col. ^[30,31], obtuvieron polvos ultrafinos de α -alúmina utilizando boehmita como material precursor a partir de un proceso de precipitación química alternando con un proceso de emulsión durante el proceso térmico, ellos utilizaron un surfactante (ácido oleico) para recubrir el precursor de boehmita con el objeto de obstruir el crecimiento de grano durante la formación de α -alúmina. Panda y col. ^[32], obtuvieron boehmita y α -alúmina por medio de síntesis hidrotérmica a relativamente bajas temperaturas utilizando trihidratos de alúmina como precursor. Zhongjun y col. ^[33] obtuvieron polvos de α -alúmina ultrafinos vía síntesis en fase líquida utilizando nitrato de aluminio monohidratado y carbonato de amonio como material precursor. Zhang y col. ^[34] sintetizaron α -

alúmina nanocrystalina modificando los parámetros de procesamiento del proceso convencional sol-gel sin la adición de algún material como siembra para disminuir el tamaño de partícula y utilizaron tri-sec-butóxido como material de inicio, ellos obtuvieron una nueva morfología (nanocristales organizados en nanovarillas) a relativamente bajas temperaturas. Sokolov y col. [35] prepararon α -alúmina macroporosa a través de un proceso químico húmedo templado a partir de tri-sec-butóxido de aluminio como precursor, con el fin de producir películas o membranas macroporosas. Pérez y col. [36] sintetizaron alúmina dopada con ceria por medio del proceso sol-gel para ser utilizada como catalizador, en este caso la ceria fue incorporada a la alúmina por impregnación y se reportó que mediante la ruta de síntesis sol-gel se tuvo un buen efecto sobre las propiedades texturales, estructura y comportamiento térmico del material.

Procesamiento Sol-gel

El método sol-gel permite la fabricación de materiales policristalinos en forma relativamente sencilla con características especiales en su composición y propiedades. Las estructuras únicas, microestructuras y compuestos que se pueden hacer con este proceso abren muchas posibilidades para aplicaciones prácticas. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura de procesamiento en comparación con los métodos tradicionales de fabricación. Es bien sabido que el método sol-gel es una ruta de síntesis química que provee un material con alta pureza, alta homogeneidad química, más bajas temperaturas de calcinación y un buen control de tamaño de partícula, además posee varias ventajas sobre los otros métodos, ya que permite obtener óxidos de diversas estructuras y propiedades, como micro-partículas o nano-partículas, membranas, películas densas, aerogeles, entre otros. El proceso inicia con la síntesis de una suspensión coloidal (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un gel, al cual se le extrae el líquido dejándolo reposar durante un periodo de tiempo a temperatura

considerada o ambiente (envejecimiento), al ser expulsado el solvente y agua residual, el gel se encogerá permaneciendo con un tamaño de poro considerable, posteriormente, se somete a un tratamiento térmico para obtener el material en forma de monolito o película, según sea el caso [34,37]. La alúmina derivada del proceso sol-gel encuentra aplicaciones como abrasivos, materiales de molienda, como sustratos para circuitos electrónicos, y como un material refractario a altas temperaturas, como catalizadores, etc.

II.1.4 Sinterización, densificación y crecimiento de grano

Uno de los principales rasgos característicos de la α -alúmina totalmente densificada es su distintivo crecimiento de grano anormal [28,38], excesivamente grande, lo que lo hace tener algunas propiedades mecánicas deficientes.

Se han propuesto varios mecanismos para explicar la causa de este crecimiento de grano anormal en los materiales cerámicos durante la sinterización. El crecimiento de grano en un material policristalino es dividido en dos tipos: normal y anormal (crecimiento de grano exagerado). El crecimiento de grano normal se caracteriza por una distribución invariable de tamaño relativo de grano a un tiempo de calentamiento específico, y el crecimiento de grano anormal ocurre por la formación de algunos granos muy grandes en una matriz de granos finos, por lo que se presenta una distribución de tamaño de grano bimodal. Un criterio para la formación del crecimiento de grano anormal en función del tiempo es:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{G}{\bar{G}} \right) > 0 \quad (2.1)$$

donde G es el tamaño de grano de un grano específico y \bar{G} el tamaño de grano

promedio. Sin embargo, esta condición no es suficiente para definir el tamaño de grano anormal, ya que existe un límite para el crecimiento del grano, por ejemplo, al comprimirse con otro grano anormal; además, el promedio de tamaño de grano es ambiguo debido a que solamente algunos granos crecen totalmente mientras que otros permanecen de tamaño normal. Este crecimiento de grano anormal se ha observado tanto en sistemas de una sola fase como en sistemas multi-fase. Algunos investigadores han atribuido este crecimiento de grano anormal, en ausencia de fase líquida, a materiales que contienen precipitados de segundas fases o a ciertas cantidades de impurezas en concentraciones mínimas [39]. Bae y Sone [38], afirman que el crecimiento de grano anormal de la alúmina es una propiedad extrínseca y que es controlada por ciertas impurezas adicionadas, ya sea durante el proceso de síntesis, procesamiento o sinterización. Estas impurezas forman una fase vítrea; hasta cierto punto crítico, las cuales inhiben el crecimiento de grano anormal de la alúmina, sin embargo, si se excede el límite de solubilidad se forma una película delgada que se acumula en los límites de frontera en la etapa de densificación, causando la presencia repentina del crecimiento anormal de grano, aumentando la abrupta migración grano-frontera. El crecimiento anormal de los granos de alúmina es facetado en $\{0001\}$ y el desarrollo de estas facetas indica una fase líquida en las fronteras según Sone y Han [40]. Fenomenológicamente, el crecimiento de grano anormal en función del calentamiento es caracterizado por un rápido crecimiento de unos pocos granos grandes dentro de una matriz de granos finos y el crecimiento de los granos finos es despreciable o casi nulo en comparación con el crecimiento de los granos grandes; bajo estas condiciones la velocidad de crecimiento de los granos anormales, dG_a/dt , es expresado como:

$$\frac{dG_a}{dt} = \frac{D_b^\perp}{RT} \frac{2\gamma_b}{\beta \bar{G}_m} \frac{V_m}{\omega} \quad (2.2)$$

donde \bar{G}_m es el tamaño promedio de los granos de la matriz. Integrando se

obtiene:

$$\bar{G}_{a,t} - \bar{G}_{a,t_0} = \frac{2D_b^{\perp} \gamma_b V_m}{\beta RT \bar{G}_m \omega} t \quad (2.3)$$

mostrando que el tamaño promedio de granos anormales incrementa linealmente con el tiempo de calentamiento.

La sinterización, crecimiento de grano y densificación ocurren al mismo tiempo, conforme los poros intergranulares son removidos por difusión hasta la frontera de grano, entonces como ya se mencionó, algunos granos comienzan a crecer extremadamente rápido consumiendo a los granos más pequeños de la matriz de alúmina. Los poros esféricos presentes en las fronteras de grano son deseables para continuar la etapa final de densificación.

Los mecanismos de transporte determinan como fluye la masa en respuesta a las fuerzas impulsoras ^[41].

Hay dos clases de mecanismos de transporte:

- Transporte superficial
- Transporte en volumen

El transporte superficial envuelve el crecimiento de cuello sin un cambio en el espaciado entre las partículas (encogimiento o densificación) debido al flujo de masa originado y terminado en la superficie de la partícula. La difusión superficial y evaporación-condensación son los dos contribuyentes más importantes durante la sinterización controlada por transporte superficial. El transporte en volumen causa contracción. Los mecanismos de transporte en volumen incluyen:

- Difusión de volumen
- Difusión de frontera de grano
- Flujo plástico
- Flujo viscoso

La difusión de frontera de grano es bastante importante para la mayoría de los materiales cristalinos y es dominante para la densificación de algunos metales comunes. Para un poro colocado sobre una frontera de grano, el equilibrio entre la frontera de grano y la energía superficial sólido-vapor pueden formar una fractura (estría) terminable, el ángulo diedral. Los poros esféricos son esperados después de la ruptura de la frontera de grano. Una teórica, es que los poros serán todos cerrados cuando la porosidad residual cae por debajo del 8%. En la etapa final de sinterización, la interacción entre los poros y fronteras de grano pueden tomar tres formas:

- Los poros pueden retardar el crecimiento de grano.
- Los poros pueden ser arrastrados por el movimiento de las fronteras de grano durante el crecimiento de grano
- Las fronteras de grano pueden interrumpirse o romperse fuera de los poros dejándolos aislados al interior del grano.

Sin embargo, algunos autores utilizan métodos optimizados de procesos convencionales de sinterización para obtener una rápida densificación y obtener compactos de alúmina con un tamaño de grano normal o fino [23,39,42].

II.2 Zirconia, ZrO₂

El dióxido de zirconio (ZrO₂), también conocido como zirconia, descubierto en 1982 el mineral monoclinico amarillento badeleyita es una forma natural del óxido de zirconio. El dióxido de zirconio es uno de los materiales cerámicos también muy estudiados. Es muy utilizado en la industria aeroespacial y cerámica; como revestimiento de elementos combustibles en plantas nucleares; en joyería y en la industria fotográfica o electrónica; en la medicina ha ganado gran aceptación en implantes articulares, y desde hace menos de una década va insertándose de forma prometedora en odontología,

etc; como cerámica de revestimiento; material para postes intrarradiculares; componente de aditamentos implantológicos; o como elemento utilizado en laboratorio dental, en bases refractarias, por ejemplo.

II.2.1 Poliformas de la zirconia

La zirconia pura se presenta a presiones atmosféricas en tres formas polimórficas bien cristalinas y definidas en función de la temperatura como se observa en la Figura 2.4.

La fase cúbica “c”, Figura 2.4 (a), es una fase estable a una temperatura comprendida entre los 2370°C hasta la temperatura de fusión que es alrededor de 2680°C. Tiene una estructura en donde cada ión de Zr^{4+} está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y, a su vez, cada ión de oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de Zr^{4+} similar a una estructura fluorita con los iones de Zr^{4+} formando una subred cúbica centrada en las caras (*fcc*) y los iones de oxígeno formando una subred cúbica simple. En la Figura 2.4 (b), se presenta la fase tetragonal *t*, la cual es una fase estable a temperaturas entre 1170-1200°C a 2370°C, por debajo de los 2370°C la energía térmica de los iones de Zr no es capaz de mantener las longitudes de los enlaces equidistantes, por lo que tiene una estructura donde cada ión de Zr^{4+} está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos están ligeramente más cercanos al catión a una distancia de 2.064Å y cuatro están ligeramente más lejos a una distancia de 2.455Å. Lo que resulta en una estructura con una distorsión tetragonal de la celda unitaria de la fluorita y esta fase es muy importante para que los materiales de zirconia tengan mayor tenacidad. Sin embargo, este acomodo no puede durar mucho tiempo por la distorsión tetragonal más simple, por lo que la estructura se vuelve más distorsionada en la forma monoclinica *m*, Figura 2.4 (c), que es una fase estable a temperaturas inferiores a 1170-1200°C. En su estructura, los cationes Zr^{4+} están situados en planos paralelo al (001) y separados por lo planos de aniones (O^{2-}). Cada ión Zr^{4+} está rodeado por siete iones de

oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano O_I y tetraédricamente con los iones de oxígeno de un segundo plano O_{II} . El espesor de las capas es mayor cuando los iones de Zr están separados por iones del plano O_I que cuando lo están de los iones de oxígeno del plano O_{II} . [43-46]

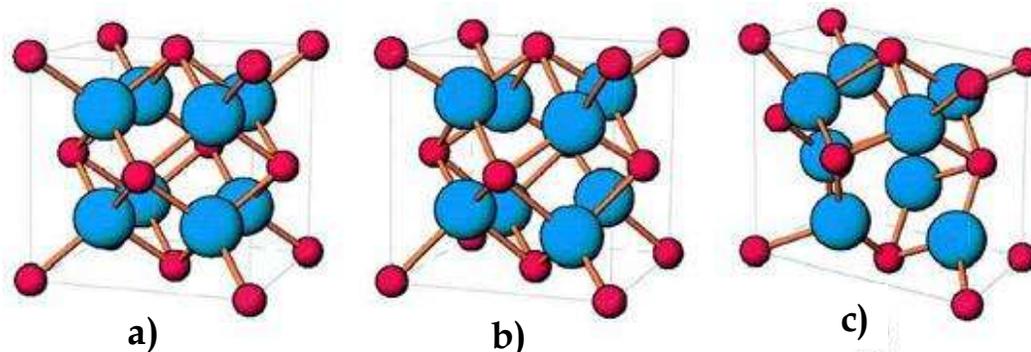


Figura 2.4 Representación esquemática de las poliformas de ZrO_2 . (a) Cúbica, (b) Tetragonal, (c) Monoclínica [46].

II.2.2 Estabilización de la zirconia

Un factor importante en la transición de tetragonal a monoclinica es el cambio significativo en el volumen molar, el cual es $\sim 4\%$ más grande para la forma monoclinica que para la zirconia tetragonal y en el enfriamiento esto puede producir esfuerzos que pueden comprometer la integridad mecánica del óxido en volumen [43]. Para evitar esta transformación, la mayoría de los materiales de zirconia contienen estabilizadores como óxido de itrio u otros óxidos de tierras raras, los cuales son adicionados para modificar las fuerzas motrices termodinámicas para las transformaciones y así obtener una fase metaestable a temperaturas bajas. La expansión de volumen en la transformación de la fase tetragonal a la monoclinica induce a un esfuerzo suficientemente grande para causar grietas durante el enfriamiento, por lo que fabricar dispositivos de zirconia pura no es posible. Sin embargo, como ya se mencionó, existen óxidos metálicos con estructuras cristalinas cúbicas

del tipo fluorita que pueden ser adicionados a la zirconia u óxidos con alta solubilidad en la zirconia como MgO, CaO, Y₂O₃, Ce₂O₃, entre otros para estabilizar el material en las fases tetragonal y/o cúbica a temperatura ambiente [47,48].

La zirconia en su estado estabilizado es muy útil. En algunos casos la fase tetragonal puede ser metaestable. Los óxidos de tierras raras y otros como la itria, los cuales contienen cationes trivalentes más grandes que Zr⁴⁺ estabilizan las estructuras de alta temperatura a través de la creación de vacancias de oxígeno que son requeridas para compensar la carga, como se aprecia en la Figura 2.5. Ya que los cationes con un sobre tamaño son suficientemente grandes para colocarlos en la celda cúbica del anión, ellos tienden a adoptar una coordinación de 8 liberando las vacancias para colocarse preferencialmente alrededor de los cationes de Zr, donde ellos relevan el acomodo de oxígeno y estabilizan las formas tetragonal y/o fluorita a temperaturas más bajas.

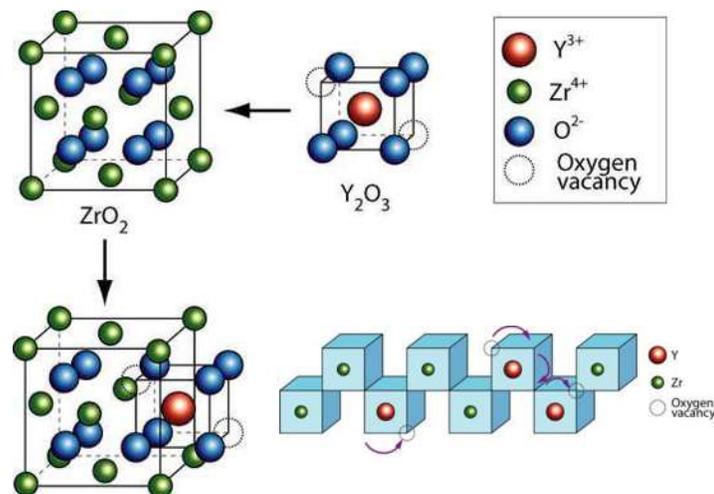


Figura 2.5. Zirconia estabilizada con itria; estructura cúbica fluorita [49].

La zirconia dopada presenta una mejora considerable en sus propiedades mecánicas y de conductividad, con lo cual son explotadas en

muchas aplicaciones. Por ejemplo, añadiendo óxido de itrio (Y_2O_3) se estabiliza la fase tetragonal-monoclínica; o bien al añadir óxido de aluminio mejora la resistencia a la corrosión y al envejecimiento del material.

II.2.3 Transformación martensítica de la zirconia

Los materiales de zirconia llamados endurecidos por transformación son una mezcla compleja de las fases de zirconia a presión ambiental de fases cúbica (*c*), tetragonal (*t*) y monoclínica (*m*). El componente microestructural activo son los precipitantes lenticulares de la fase *t*, la cual está presente en una matriz de fase *c*. Bajo esfuerzo aplicado, la fase *t* puede sufrir una transformación martensítica a la fase *m* acompañado de un incremento en volumen [45]. Si, está presente la fase tetragonal metaestable, bajo tensión, como en la región de una grieta a propagar, puede causar que las partículas de la fase *t* se conviertan a la fase *m* estable, asociado con la expansión de volumen. Esta transformación de fase puede poner la grieta en compresión retardando su crecimiento y aumentando la resistencia a la fractura [50,51]. Las fases presentes en estas cerámicas, su cantidad, tamaño y distribución, se pueden controlar para producir los materiales que tienen un rango de características adaptadas para los usos específicos. Este mecanismo es llamado “reforzamiento por transformación” [51,52], donde la transformación es dependiente del tamaño de partícula; las partículas más finas se transforman a menores temperaturas en comparación con las más grandes. El endurecimiento por transformación también puede efectuarse por la incorporación de partículas de zirconia en otra matriz como Al_2O_3 [50-53]. El mecanismo por el cual la zirconia actúa como reforzadora del composito es variable y puede ser reforzado por transformación, microagrietamiento, y/o mecanismos de deflexión de grietas, de esta manera, es posible fabricar un material con los tres mecanismos actuando. Endo y col. [54], dispersaron aglomerados esféricos de zirconia dopada con itria y ceria, dentro de una matriz de alúmina e indicaron que debido a la diferencia en los coeficientes

de expansión térmica que es mayor para la zirconia se puede mejorar o incrementar el esfuerzo mecánico especialmente la tensión la cual puede confinar o deflectar el movimiento de la grieta hacia el aglomerado o fuera de él y con ello incrementar la tenacidad a la fractura.

II.2.4 Mecanismos de reforzamiento en la zirconia

El reforzamiento de los cerámicos es de gran importancia técnica. En la literatura se encuentran dos vías para llevarlo a cabo:

- Reduciendo el tamaño de defectos o grietas iniciales en el material.
- Incrementando la resistencia al crecimiento de grietas de un material (disipación).

La distribución de tamaño de defectos de los cerámicos compactados depende del proceso de manufactura. Los métodos que ayudan al proceso de densificación son con la adición de un esfuerzo compresivo o con aditivos que ayudan a la sinterización. Otro parámetro importante es el tamaño de los polvos cerámicos, que sean tan finos como sea posible, ya que los polvos finos incrementan la superficie específica del cuerpo en verde y mejora la sinterización. Ambos efectos reducen el tamaño de poro después de la densificación. Para impedir la propagación de grietas en los materiales cerámicos se requiere de una energía adicional y así incrementar la tenacidad a la fractura. Eso se puede lograr por varios mecanismos ^[55].

a) Desviación de la Grieta

La desviación de una grieta puede llevarse a cabo con la adición de partículas a la matriz. Un posible mecanismo de esto es por la diferencia en la interacción del módulo de Young de cada fase. Si el módulo de Young de las partículas es más grande que el de la matriz, la matriz es parcialmente

descargada en la vecindad de las partículas y se reduce el esfuerzo disponible para propagar la grieta. Si el módulo de Young de las partículas es menor que el de la matriz, el esfuerzo es elevado en la vecindad de las partículas y la grieta es atraída por la partícula. Si la grieta no puede penetrar la partícula entonces puede proceder a lo largo de su frontera. Otro mecanismo que causa la desviación de las grietas es el esfuerzo residual causado por las partículas, el cual puede ser el resultado de diferencias en el coeficiente de expansión térmica de las partículas o de las transformaciones de fase con el enfriamiento a partir de la temperatura de sinterización.

b) Microgrietas

El reforzamiento puede resultar de las microgrietas residuales y de la tensión inducida en las microgrietas. Las microgrietas se pueden formar durante el proceso de manufactura. Éstas son formadas alrededor de la partícula, por diferencias en el coeficiente de expansión térmica de las partículas y la matriz ó, por una transformación de fase de la partícula. Las microgrietas pueden extenderse en el campo de tensión de la grieta al propagarse, desviando la grieta a propagarse o ramificándola, de tal modo que al disiparse la energía de fractura, aumenta la tenacidad a la fractura. Si las microgrietas no están restringidas en la vecindad de la grieta o a las partículas pero son homogéneamente distribuidas a través del volumen, pueden reducir el módulo de Young global y esto disminuye la tenacidad a la fractura. Para aplicaciones con tensiones controladas, un módulo de Young pequeño causado por microgrietas es ventajoso ya que esto produce materiales muy resistentes al choque térmico.

En general, se han propuesto tres teorías para explicar los mecanismos del reforzamiento en los cerámicos de zirconia. Una de las más aceptadas, como ya se ha hecho mención, es el reforzamiento por transformación debido a la transformación martensítica ^[50]. El reforzamiento por transformación

incrementa la resistencia al crecimiento de grietas, ya que se produce un esfuerzo residual compresivo en el material durante la propagación de la grieta. Esto es causado porque las partículas en la matriz pueden incrementar su volumen debido a la transformación de fase, inicialmente las partículas se encuentran en estado metaestable, las cuales no pueden transformarse a la fase estable termodinámicamente debido a una barrera de nucleación que tiene que ser vencida. Si un esfuerzo de tensión suficientemente grande es aplicado, por instancia a la grieta, el campo de tensión de la grieta puede iniciar la transformación; las partículas transformadas se expanden contra la matriz, dando por resultado un esfuerzo de tensión por compresión en la superficie de la grieta. Esta tensión actúa para reducir la eventual propagación de la grieta. Las partículas que se han transformado en la vecindad de la grieta, abarcan lo que se llama zona de proceso frontal. Esta zona tiende a blindar el extremo de la grieta donde la tensión es aplicada. Además, debido al esfuerzo de tensión, se pueden formar microgrietas y como se describió anteriormente causar adicionalmente una disipación de la energía. Por lo que otro mecanismo es la inhibición de una microgrieta. Este mecanismo es más difícil de aislar debido a que el gran volumen de expansión y los esfuerzos de corte asociados con la transformación $t \rightarrow m$ a menudo causan microagrietamiento. El tercer mecanismo, la ferroelasticidad, que fue postulado para explicar el reforzamiento de zirconia parcialmente estabilizada con itria (Y-TZP) a elevadas temperaturas donde la transformación $t \rightarrow m$ no ocurre.

II.2.5 Ferroelasticidad

La ferroelasticidad es una mecánica análoga al fenómeno de ferroelectricidad y ferromagnetismo. En cada caso, la aplicación externa de una fuerza (física, eléctrica o magnética) conduce a una orientación preferencial permanente en el material. Para materiales ferroelásticos las estructuras físicas se reorientan en la celda unitaria tetragonal asociada con los dominios (o

cambian su orientación) [56-58]. El resultado es una deformación física. Un criterio necesario (pero no suficiente) para el comportamiento ferroico es que la estructura del cristal sea no simétrica. Para materiales tetragonales, cuando los dominios de la variante tetragonal orientada preferencialmente crecen bajo esfuerzo aplicado, el resultado es una deformación neta en el material. Este fenómeno no está limitado a estructuras tetragonales [57]. Entonces, el efecto ferroelástico es el cambio mecánico de dominios iguales orientados diferentemente bajo una carga aplicada más grande que el esfuerzo crítico σ_c . Se ha determinado que la plasticidad en cerámicos de zirconia tetragonal es debida al cambio ferroelástico. Este proceso ferroelástico es completamente reversible por un proceso semejante a la relajación de la fluencia sin carga [46,56].

El reforzamiento es un factor muy importante en el material de zirconia estabilizado con itria (7% mol $YO_{1.5}$), (t' -7YSZ). En algunos de los nuevos materiales como por ejemplo, en revestimientos de barreras térmicas, cualquiera tiene una estructura cúbica (por ejemplo zirconatos de óxidos de tierras raras) o tienden hacia la estructura cúbica (variantes co-dopados de 7YSZ), mientras t' -7YSZ tiene la estructura tetragonal. Esto quiere decir que el mecanismo responsable del reforzamiento está activo en la estructura tetragonal, pero no en la cúbica. El mecanismo, sin embargo, no es un reforzamiento por transformación, puesto que la mayoría de esos materiales son diseñados para ser “no transformables”. Ha sido propuesto un mecanismo alterno basado sobre el dominio de reorientación ferroelástico para explicar el reforzamiento de las estructuras tetragonales no transformables el cual se representa en la Figura 2.6.

Las composiciones tetragonales no transformables 7YSZ (7%mol $YO_{1.5}$) tienen mayor durabilidad ya que sufren reforzamiento ferroelástico: el cual es un mecanismo que puede operar con gran efectividad a altas temperaturas y que depende de la tetragonalidad (c/a) de la estructura [52].

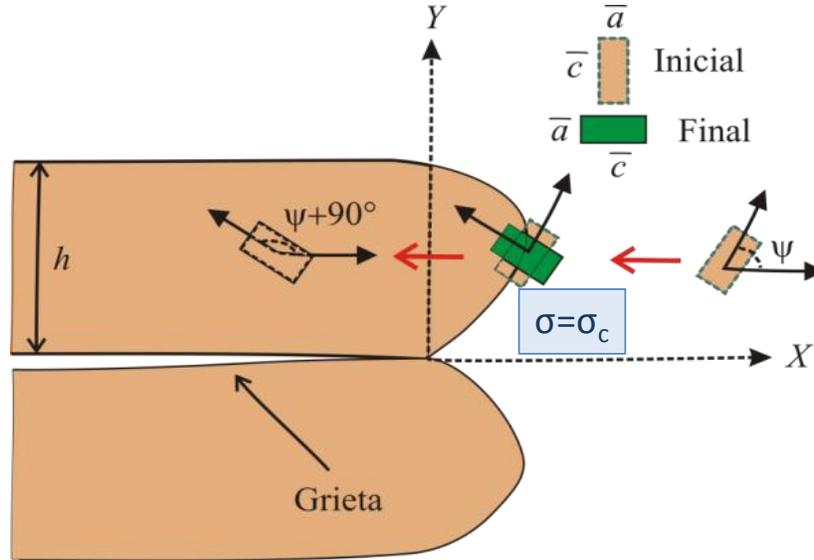


Figura 2.6. Redireccionamiento ferroelástico [56].

Una expresión que correlaciona el efecto de reforzamiento con la tetragonalidad (c/a) del material fue propuesta por Mercer y col. [56]

$$\Delta\Gamma \approx 2f\sigma_c\varepsilon_c h \quad (2.4)$$

donde σ_c es un esfuerzo coercitivo relacionado con la reorientación de los dominios tetragonales, f es la fracción de volumen de dominios que cambian dentro de la zona de proceso, h es el ancho de la zona de proceso y ε_c , es la deformación asociada a la transformación donde:

$$\varepsilon_c = \left(\frac{2}{3}\right) \Delta\left(\frac{c}{a}\right) \quad (2.5)$$

La tetragonalidad de la zirconia estabilizada con itria decrece con el incremento de Y, debido a la incorporación concomitante de vacancias de oxígeno. Por lo que las composiciones preferentes son aquellas con el contenido más bajo de Y_2O_3 que simultáneamente suprime la transformación martensítica $t \leftrightarrow m$. Para las temperaturas relevantes ($>1100^\circ C$), esas

composiciones son cerradas a 7% mol de $YO_{1.5}$ (7YSZ), con un rango de composición muy estrecho para exhibir alta durabilidad; sin embargo, esas composiciones, exceden el límite de solubilidad de Y en ZrO_2 causando que sean propensas a descomponerse dentro del equilibrio en la forma $c + t$ en o durante servicio, con el último componente susceptible a la transformación $t \rightarrow m$ sobre enfriamiento como se observa en el diagrama de equilibrio de fases (Fig. 2.6). Una de las mayores aplicaciones de la zirconia estabilizada con itria (7YSZ) es como revestimiento ó barrera térmica dentro de las turbinas de gas con un contenido de $YO_{1.5}$ del $7.6 \pm 1\%$ mol. Esta concentración fue seleccionada en base a una durabilidad superior ya que experimenta reforzamiento ferroelástico dentro de ciclos térmicos y además puede ser procesada mediante varias técnicas de recubrimiento [5457].

II.2.6 Diagrama de equilibrio de fases del sistema ZrO_2 - $YO_{1.5}$

El diagrama de fases presentado en la Figura 2.7, muestra la porción rica en zirconia del diagrama de equilibrio de fase ZrO_2 - $YO_{1.5}$, ilustrando el efecto de la adición del estabilizador bajando las temperaturas de transición [52]. Para altas temperaturas se encuentran tres regiones, de acuerdo con la composición: a bajas concentraciones de $YO_{1.5}$ se estabiliza la fase t ; a concentraciones intermedias se encuentra una mezcla de las fases tetragonal y cúbica, y a concentraciones más altas se retiene la fase cúbica. En dicha figura se encuentran dos curvas de interés además de las fronteras de las fases en equilibrio. Estas corresponden a las temperaturas a las cuales las dos soluciones sólidas con la misma composición tienen la misma energía libre, y son denotadas como $T_0(F/t)$ y $T_0(t/m)$. Estas dictan las condiciones para las transformaciones martensíticas de fluorita a tetragonal y de tetragonal a monoclinica, respectivamente. Es bien sabido que la transformación $F \leftrightarrow t$ es desplazativa y en el enfriamiento, la inferencia es que esas composiciones por debajo de $T_0(F/t)$ serán tetragonales y cúbicas a altas temperaturas. Anexo a eso, las composiciones para las cuales $T_0(F/t)$ están

por debajo del ambiente son “totalmente estabilizadas”. Inversamente, las composiciones arriba, esas en donde $T_0(t/m)$ está por debajo del ambiente son termodinámicamente no transformables a monoclinica con el enfriamiento. Sin embargo, todas esas composiciones tetragonales que son no transformables, están más allá del límite de solubilidad de $YO_{1.5}$ en ZrO_2 , como es el caso para todos los estabilizadores comunes trivalentes [51]. Los requerimientos de que la zirconia sea no transformable para evitar algún esfuerzo disociador que pueda comprometer la integridad del material implica que éste sea procesado como una solución sólida supersaturada (t) y que retenga la estabilidad de su fase durante operación.

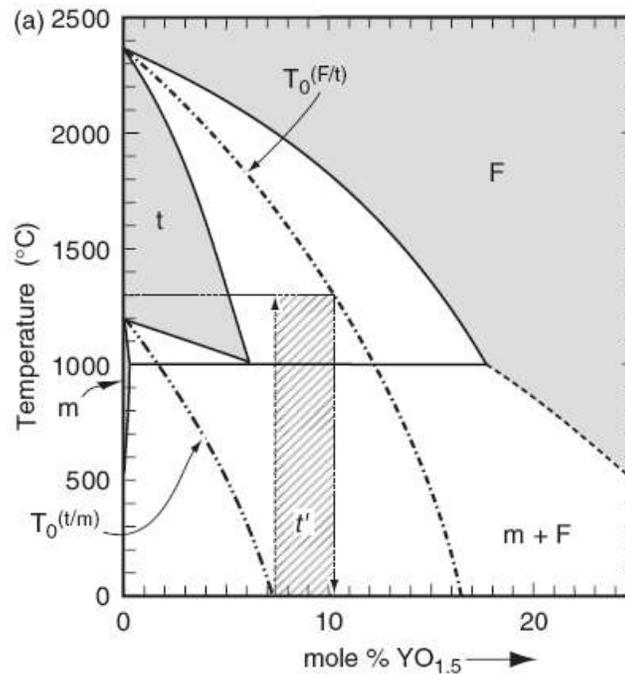


Figura 2.7. Diagrama de equilibrio de fases del sistema $Zr_2O-YO_{1.5}$. [52]

Algunos otros autores reportan la existencia de tres formas de fase tetragonal en distintos materiales denominadas t , t' y t'' . La t'' se ha encontrado para concentraciones mayores del 9% mol de $YO_{1.5}$. La forma t es la que aparece como la fase tetragonal en el diagrama de fases del sistema $ZrO_2-YO_{1.5}$ y está restringida al límite de solubilidad que se predice en el

mismo. La forma t' tiene una solubilidad mayor, aunque es inestable y, en el equilibrio, se transforma en una mezcla de las fases t y c , como lo predice el diagrama de fases [50-53,60]. Mercer y col. [56] han demostrado por ejemplo, que la estructura tetragonal t' tiene sustancialmente más alta tenacidad que la fase “ c ” (20% mol $YO_{1.5}$). Las composiciones endurecidas por transformación (<6% mol $YO_{1.5}$) exhiben menor durabilidad. Esto ocurre por dos razones [61,62]:

- (i) La transformación es termodinámicamente prohibida a altas temperaturas.
- (ii) Esto envuelve cambios en volumen que degradan la integridad sobre el ciclo térmico.

II.3 Compositos alúmina-zirconia

Los cerámicos de alta tecnología tienen diferentes fases cristalinas, propiedades superiores como alta resistencia a la temperatura y alta estabilidad térmica. Así la cantidad de cerámicos de alta tecnología de Al_2O_3 y ZrO_2 tienen amplias posibilidades de uso [63-65]. La alúmina es un material estructural ampliamente usado. Las interacciones aditivas pueden modificar y lograr propiedades hechas a la medida de cerámicos de alúmina. Las partículas de zirconia dispersas en la matriz de alúmina pueden incrementar la resistencia y tenacidad a la fractura a temperatura ambiente, de esta manera, la alúmina reforzada con zirconia presenta muchas de las aplicaciones ingenieriles [66,67]. En este material compuesto el reforzamiento de la matriz de alúmina puede ser por reforzamiento por transformación [68], reforzamiento por microagrietamiento o desarrollo de un campo de esfuerzo residual dentro de la matriz del compuesto [69] o por reforzamiento ferroelástico [56-58,70]. También se ha reportado en la literatura que la resistencia del material es inversamente proporcional al tamaño de grano por lo que, disminuyendo o inhibiendo el tamaño de grano anormal de la alúmina, se incrementarán sus propiedades mecánicas [71,72].

II.3.1 Métodos de síntesis del composito alúmina-zirconia

Han sido reportados varios métodos para preparar polvos de alúmina/zirconia y compositos [73-76]. La tecnología de procesamiento sol-gel ha sido desarrollada para la fabricación de compositos cerámicos de alta calidad. Las condiciones de procesamiento como composición, retención de la fase *t* de zirconia y la temperatura de calcinación influyen fuertemente la morfología del polvo y comportamiento de sinterización. La zirconia tetragonal en una matriz de alúmina es conocida como alúmina reforzada con zirconia con sus siglas en inglés (ZTA). La ZTA goza de la combinación del bajo costo de la alúmina y la alta resistencia de la zirconia [77]. La alta densidad de cuerpos sinterizados muestran interesantes propiedades físicas: tenacidad a la fractura, dureza y resistencia a la flexión haciéndolo un candidato para aplicaciones de extrema abrasión mecánica y choque térmico. En materiales ZTA, la tenacidad a la fractura a temperatura ambiente de la alúmina, puede ser incrementada significativamente utilizando la transformación martensítica inducida por esfuerzo de las partículas dispersadas de zirconia tetragonal o por la interacción de la punta de una grieta con las microgrietas que rodean las partículas de zirconia transformada. Es sabido que un alto reforzamiento por transformación puede ser obtenido si, una alta porción de la fase tetragonal con la habilidad de transformar bajo esfuerzo aplicado es retenida a temperatura ambiente. Para conocer estos requerimientos las partículas de zirconia pueden tener una estrecha distribución de tamaño y ser menores del tamaño crítico. Se ha reportado que este tamaño puede ser alrededor de 0.6 μm , para zirconia sin estabilizar [51]. La tenacidad a la fractura y la resistencia de la alúmina son remarcablemente mejoradas por la dispersión de 10-20% en peso de partículas de zirconia tetragonal, las cuales por un lado, pueden mejorarse en la fase estable monoclinica (*m*) bajo carga. En tal caso, si una fractura crece a través del cerámico, las partículas de zirconia en la región de la grieta, cambia de la fase *t* a la fase monoclinica *m* con una transformación

martensítica, la cual es acompañada por una expansión de volumen de alrededor del 4%. Esto genera un esfuerzo compresivo en la matriz de alúmina contrastando la abertura del avance de la grieta, elevando o incrementando la tenacidad [47,50,78-80].

Por otro, lado se busca encontrar la fase t' para tal dispersión, ya que presenta un fenómeno de orientación preferente que está relacionado con un dominio de orientación ferroelástico y, las propiedades ferroelásticas proveen mecanismos adicionales para la absorción de la energía mecánica independiente del endurecimiento por transformación [81-83]. La 7YSZ y alúmina están en un equilibrio termoquímico uno con el otro a temperaturas relevantes interfaciales, no exhiben formación de interfase y solamente una mínima solubilidad sólida el uno con el otro.

En la literatura existe gran variedad de rutas de síntesis del composito $ZrO_2-Al_2O_3$ [74,84,85]. En compositos de matriz zirconia, la alúmina puede actuar como reforzante, ya que cumple la condición de Lange que estipula que la tenacidad a la fractura de la zirconia puede incrementarse sólo si el módulo de Young de las partículas dispersas de una segunda fase es el doble que el de la zirconia, como es el caso de la $\alpha-Al_2O_3$ [86]. En los compositos de matriz alúmina, la zirconia puede actuar como material de refuerzo debido a los mecanismos de endurecimiento por transformación, microagrietamiento y reorientación de dominios ferroelásticos que presenta la zirconia estabilizada en la fase tetragonal metaestable.

La síntesis sol-gel tiene varias ventajas sobre otros métodos para producir polvos cerámicos con temperaturas más bajas de densificación y una considerable mejora de las propiedades finales del material. Más aún, los compositos de alúmina-zirconia pueden ser obtenidos sin prensado en caliente o en frío [63,87], solamente sembrado con ciertas partículas discretas (en este caso las de α -alúmina). Con este sembrado se obtiene un incremento

de la cinética de transformación y un subsecuente desarrollo de una microestructura altamente densificada, homogénea y bastante fina, a relativamente bajas temperaturas de sinterización. Además, la coexistencia de alúmina-zirconia no afecta la ruta de transformación en las alúminas de transición aunque pudiera afectar solo las temperaturas de transformación [88]. Sin embargo, la tenacidad a la fractura de composites de ZTA, derivados de sol-gel conteniendo partículas de zirconia sin estabilizar no es muy alta.

Srdić y Savić [64], estudiaron la cinética de crecimiento de grano en estos composites derivados de sol-gel conteniendo 20% en peso de ZrO_2 estabilizada con 6 % mol de CeO_2 ; establecieron que el efecto de dragado de las partículas de zirconia es observado como el efecto “Zener’s pinning” en un sistema de dos fases los granos y las partículas mutuamente se comprimen y el crecimiento de la fase que crece más rápidamente se limita por la velocidad de crecimiento de la más lenta. Ambas fases cambian pero solamente en la escala y no en el carácter de la microestructura”; ellos investigaron un crecimiento de grano mutuo, es decir los granos de alúmina y las partículas de zirconia crecieron al mismo tiempo conforme se incrementó el tiempo de sinterización; además solo se observó un composite totalmente denso, el cual no contenía CeO_2 , para los composites con bajas densidades, la relación tamaño de grano de alúmina a tamaño de partícula de zirconia alcanzan un valor constante.

Pyda y col. [89] incorporaron alúmina dentro de una matriz policristalina de zirconia tetragonal por medio de dos métodos: primero mezclando físicamente los componentes a través de molienda intensiva y el segundo por el método de coprecipitación seguido de calcinación. El método de coprecipitación les permitió producir composites con inclusiones de alúmina de tamaño nanométrico, mucho más pequeñas que las obtenidas por el otro método.

II.4 Método Rietveld

Para lograr obtener valores precisos de la composición estructural, para una muestra específica, hay que poner especial atención a los siguientes puntos:

- 1) La fuerte cantidad traslapada de reflexiones de Bragg de los polimorfos de zirconia c , t y m .
- 2) La presencia de una fase tetragonal de no equilibrio, t' , llamada como “no transformable”, debido a su rechazo que sufre la transformación a la fase monoclinica (esta fase t' tiene un patrón de difracción fuertemente traslapado con las reflexiones cúbicas, de hecho t' es tratada como una fase pseudocúbica cuyo factor axial de tetragonalidad (c/a) es casi la unidad).
- 3) La posibilidad de un fenómeno de orientación preferencial el cual está relacionado con una orientación de dominio ferroelástico;

Se ha sugerido que las propiedades ferroelásticas de la zirconia tetragonal proveen, adicionalmente un mecanismo para la absorción de la energía mecánica, independiente del endurecimiento por transformación. Por otro lado, el problema de la determinación exacta de la fracción en peso de la fase, en materiales multifase con orientación cristalográfica preferencial, permanece abierta [50,58,81,90]. En relación a la fase t' , las reflexiones permitidas son exactamente indexadas de acuerdo a la estructura tetragonal centrada en las caras (FCT) de la celda tipo fluorita en lugar de la celda tetragonal centrada en el cuerpo (BCT). Como los parámetros de red a y c de la FCT son muy similares entre ellos y con los parámetros de red de la fase cúbica, las dos fases son apenas distinguibles. Sin embargo, en la práctica las únicas reflexiones para la fase tetragonal son las de los picos (112), y esto permite discernir entre los variantes de c y t en algunas situaciones prácticas. Además, se puede hacer uso de la región de alto ángulo (alrededor de los planos (400)) para distinguir entre las fases t y t' [81-83,90-92]. Consecuentemente, el principal obstáculo en la determinación de la fase consiste en la inevitable confusión entre las fases c y t' . Por esta razón la

presencia de la fase t' puede ser fácilmente pasada por alto (quizás con su contribución asignada a la fase c) y además lleva a resultados inexactos. Aunque se han hecho determinaciones cuantitativas de los polimorfos de la zirconia en base a expresiones propuestas, las cuales hacen uso de relaciones de intensidades integradas de reflexiones seleccionadas que no consideran el fenómeno ferroelástico o la fase t' . El método Rietveld, usa los patrones de difracción enteros, permite una determinación cuantitativa precisa basada en los factores de escala de cada fase los cuales son, simultáneamente, refinados con un gran número de parámetros estructurales y de contorno (perfil) y hace consideración de la posibilidad de efectos de orientación preferente.

II.5 Fractura por indentación

Entre los años 70's y 80's se observó cambio en la comunidad cerámica, en cuanto a las pruebas utilizadas para medir la tenacidad a la fractura de las pruebas mecánicas clásicas de fractura a los nuevos métodos de fractura por indentación que fueron establecidos a bajo costo, los cuales involucran métodos simples. La mayoría de los métodos de indentación se concentraron en las observaciones que emanan de las grietas de las esquinas de las indentaciones de la dureza Vicker's en los cerámicos. La longitud de esas grietas puede ser relacionada a la tenacidad a la fractura del material. A mediados de los 80's se hicieron intensas investigaciones sobre el creciente comportamiento mecánico de los cerámicos.

En 1989 un proyecto Round Robin (proyecto petirrojo) de Versailles *Advanced Materials and Standards* (VAMAS) caracterizó o implemento el método SEPB (*Single-Edge Precracked Beam*) y también como dos pruebas tipo indentación:

-*Indentation Strength in Bending* (ISB)

-*Indentation Fracture* (IF) ^[93].

El Round Robin fue organizado por el Centro Japonés *Fine Ceramic*. El método de indentación ya es popular; “*indentation crack length*” o “*indentation fracture*” en donde se realiza una indentación Vicker’s sobre un espécimen de superficie pulida y las longitudes de las grietas de las esquinas son usadas para evaluar la tenacidad a la fractura [94,95]. Por mucho tiempo la resistencia a la fractura de los cerámicos, ha sido evaluada por diferentes métodos diseñados para pruebas de metales; y solo a finales de los 90’s ha comenzado la estandarización de los métodos de prueba de tenacidad a la fractura. Tales pruebas son recomendadas para llevarse a cabo sobre especímenes rectangulares con esfuerzos concentrados de forma diferente. Incluso los especialistas encontraron difícil de elegir un método “óptimo” puesto que no todos los métodos se ajustan a diferentes pruebas cerámicas y no siempre son apropiados para laboratorios convencionales. Probablemente a causa de esas tecnologías, a menudo se emplean métodos de prueba más simples como: SENB (*Single-Edge Notched Beam*) simplificado (la grieta es reemplazada por una muesca) y/o SEPB, con formulas de cálculo derivadas, el método IF basado en el análisis de grietas formadas sobre la penetración de un indentador en un espécimen de superficie pulida.

II.5.1 Análisis de los métodos de prueba

La fractura es un proceso local que puede ser dividido en tres etapas:

- Nucleación de una grieta (concentrador de esfuerzos).
- Iniciación de una grieta.
- Propagación descontrolada (o controlada).

De acuerdo a esto, los métodos de prueba modernos de tenacidad a la fractura son formalmente divididos en dos grupos. El primer grupo incluye métodos en dos etapas, en este caso, primero es preparando un concentrador de esfuerzos sobre el espécimen, después el espécimen es fracturado en flexión. Esto requiere especímenes de tamaños y formas definidas, los cuales

no siempre pueden ser preparados de un material de prueba. El segundo grupo combina métodos en tres etapas basado sobre indentación, que no involucra la pre-formación de un concentrador de esfuerzos en el espécimen. Estos especímenes se emplean de una forma arbitraria (o elementos cerámicos), con un volumen pequeño del material que es fracturado. El primer grupo de métodos examinados, los cuales están basados en los conceptos de mecanismos de fractura lineal, actualmente tratan el proceso quasi-frágil de fractura del material. En este caso, la energía superficial de Griffith γ es sustituida con la disipación de energía irreversible en una capa delgada de deformación plástica cerca de la superficie de la grieta (trabajo plástico γ_p), el cual es mil veces más grande que γ . Los cerámicos son considerados como materiales frágiles, los cuales fracturan antes de alcanzar el esfuerzo de cedencia, este valor es usualmente más grande que el esfuerzo último. El método en tres etapas IF también es asociado con los conceptos de mecanismos de fractura, de acuerdo a este método los cerámicos son fracturados con un indentador. La comparación de la tenacidad a la fractura estimada K_{IC} obtenida por el método IF y por métodos del primer grupo mostró tener algo de discrepancias. Para incrementar la exactitud de los resultados de IF, fueron derivadas varias formulas. La limitación de este método también es que los cálculos de K_{IC} requieren de los valores del modulo elástico, su determinación no es muy fácil [96,97]. Además, se puede estar de acuerdo con que esto es conveniente para estimaciones comparativas de cerámicos dentro de un laboratorio. Como los cerámicos son materiales frágiles, estos son dependientes de su resistencia a la fractura, la cual no siempre puede ser determinada por métodos de prueba estándares que requieren de la preparación de especímenes de gran tamaño. Esta es una de la razones para que continúe el desarrollo de métodos de indentación convencionales para determinar las características mencionadas [98]. Además, todos los métodos son de determinación indirecta de resistencia a la fractura, puesto que los factores de intensidad de esfuerzo crítico son calculados por las fórmulas de refinamiento del comportamiento mecánico de los cerámicos.

La tenacidad a la fractura es evaluada por los valores de energía superficial de Griffith, γ , por trabajo de fractura en flexión (relación del área bajo el diagrama carga-flexión al área superficial de fractura del espécimen).

II.6 La técnica de nanoindentación

Diferentes ensayos mecánicos se han utilizado durante el trayecto del tiempo para evaluar las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos, así como los mecanismos de fractura activados. Entre estos ensayos se encuentra la indentación instrumentada. También es utilizada para estudios específicos donde es requerida la inducción de microgrietas muy pequeñas <10 micras, donde obviamente se requieren cargas pequeñas y que no son posibles llevarlas a cabo con un indentador Vicker's. Así, un tipo de sistema comúnmente referido como nanoindentación, permite el uso de cargas de unos pocos gramos, teniendo profundidades de indentación tan pequeñas como 10 nm y cráteres de dimensiones menores a 100 nm. También, y más importante es que provee de una sensitiva recolección de datos continua de carga y profundidad de indentación durante la carga y ciclos de descarga en los respectivos rangos escalares de micro-Newtons y nanómetros. La técnica de nanoindentación provee información sobre el módulo elástico, dureza, endurecimiento por deformación, transformaciones de fase, entre otras. La técnica puede ser considerada no destructiva, la escala de deformación es muy pequeña y el tamaño del espécimen para analizar es muy pequeño. Las pruebas de dureza por indentación convencionales involucran la medida de la huella residual en la muestra como una función de la carga del indentador.

$$H = \frac{P}{A} \quad (2.5)$$

Donde:

H =Dureza

P =Carga aplicada

A =Área medida de la impresión

En las pruebas de nanoindentación la dureza puede ser calculada sobre el desplazamiento de indentación, la necesidad de medir el tamaño de la impresión de indentación es eliminada. El desplazamiento del trazo de carga también registra deformación elástica permitiendo el cálculo de la rigidez de contacto y módulos elásticos. Además los eventos de fractura específicos son desplegados en el trazo de la curva carga-desplazamiento, permitiendo identificar la carga a la cual ocurre la formación de la grieta. La nanoindentación fue originalmente desarrollada para pruebas de materiales elásticos-plásticos como metales o cerámicos bajo cargas y descargas monotónicas. En este caso los datos son procesados de la manera propuesta por Oliver y Pharr [99,100], donde la profundidad de contacto, h_c , es calculada de la carga del indentador P , la penetración total h y la rigidez de contacto $S = dP/dh$ medida al inicio de la descarga:

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (2.6)$$

donde ε es una constante ($\varepsilon=0.75$). La rigidez de contacto S es obtenida de una función de la regresión colocada a la curva de descarga. El área de contacto A es calculada de la profundidad de contacto $A=f(h_c)$ con la función de calibración f que corresponde al indentador pertinente [101].

Existen dos clases de indentadores que son comúnmente usados: puntiagudos y esféricos (Figura 2.8). Los puntiagudos tienen la forma de una pirámide o cono, estos causan alta concentración de esfuerzos en la punta que producen usualmente deformaciones plásticas o procesos irreversibles en el material a prueba, al inicio de la carga (fig. 2.8 (a)) El patrón de deformación depende del ángulo de la punta, pero éste no depende de la profundidad de penetración; el campo de esfuerzo es similar y la presión de contacto no cambia con la profundidad, esto es especialmente una ventaja cuando es estudiada la distribución de profundidad de la indentación [51].

Con indentadores esféricos la relación de profundidad de contacto al radio de contacto incrementa con la profundidad de penetración y las características de deformación incrementan con la profundidad (fig.2.8 (b)). Esto hace posible la caracterización de propiedades que dependen de la deformación, como endurecimiento por deformación de los materiales.

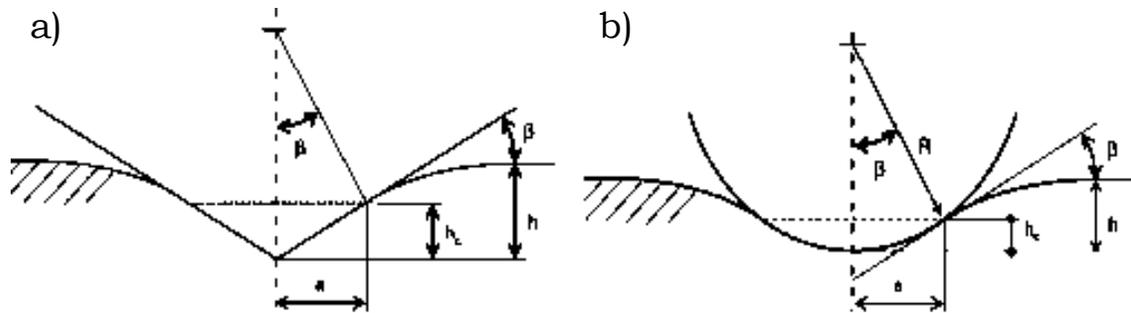


Figura 2.8 Tipos de indentadores. (a) Puntigrado y (b) Esférico. [103].

El método depende entonces de la estimación del área de contacto bajo carga, la cual algunas veces es difícil, especialmente cuando ocurre “piling-up” [102]. Al igual que en la indentación tradicional se utiliza un indentador de un material duro que es el diamante con una geometría conocida y con un módulo de elasticidad de ≈ 1141 GPa y una relación de Poisson de ≈ 0.09 . El indentador se pone en contacto con la muestra bajo la acción de una carga definida. En dureza por indentación una cantidad particularmente significativa es la presión de contacto promedio que se obtiene dividiendo la carga del indentador entre el área de contacto proyectada [103].

$$P_m = \frac{P}{\pi a^2} \quad (2.7)$$

donde:

$$a^3 = \frac{3PR}{4E_{red}} \quad (2.8)$$

Combinando las ecuaciones 2.7 y 2.8 se tiene:

$$P_m = \left(\frac{4E_{red}}{3\pi} \right) \frac{a}{R} \quad (2.9)$$

esta ecuación involucra el radio del círculo de contacto a , que está relacionado a la carga del indentador P , el radio del indentador R y las propiedades elásticas de los materiales de contacto. E_{red} relaciona los módulos del indentador y de la muestra. Para indentadores deformables elásticamente el E_{red} es generalizado como:

$$\frac{1}{E_{red}} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2.10)$$

Cuando la presión de contacto promedio se determina bajo las condiciones de una zona plástica totalmente desarrollada, se define como la dureza por indentación H_{IT} del material. En los materiales cerámicos existe alguna recuperación elástica donde la relación E/H es alta, entonces bajo esas condiciones, la medida de la presión de contacto promedio combina las medidas de las deformaciones elástica y plásticas. Esta medición del módulo es llamado “módulo de indentación”, E_{IT} , o bien “módulo elástico” o “módulo de Young” del material.

II.6.1 *Curvas de carga-desplazamiento*

El objetivo del ensayo por nanoindentación como ya se mencionó arriba es obtener la dureza y módulo elástico del material a través de los datos colectados de la carga del indentador y de la profundidad de penetración. Con la profundidad de penetración y la geometría conocida del indentador se obtiene una medida directa del área de contacto a una carga máxima, de lo cual puede ser estimada la presión de contacto promedio y por lo tanto la

dureza. Cuando la carga es removida, el material tiende a recuperar o no, su forma original, dependiendo de la deformación plástica. Sin embargo, existe un grado de recuperación debido a la relajación de la deformación elástica dentro del material y el análisis de esa porción inicial permite estimar el módulo elástico del material. En la Figura 2.9, se muestra la forma de la curva carga-descarga de un experimento de nanoindentación a una carga máxima P_t y una profundidad por debajo de la superficie libre de la muestra, h_t . La profundidad del círculo de contacto se representa por h_p y la pendiente de la curva de elasticidad dP/dh permiten que se calcule el módulo y dureza, h_f es la profundidad de la huella residual y h_c es el desplazamiento asociado con la recuperación elástica durante la etapa de descarga.

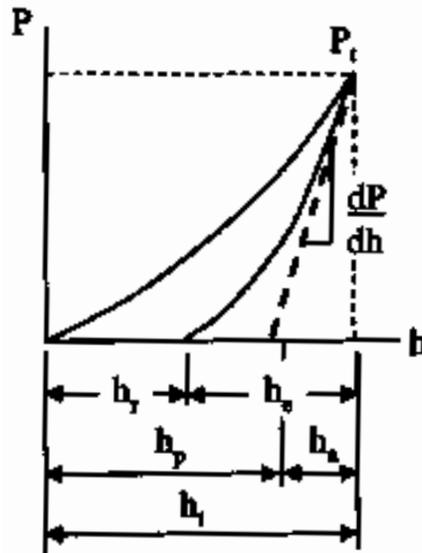


Figura 2.9. Forma general de la curvas carga y descarga [103].

II.6.2 Propiedades mecánicas, dureza y módulo de Young

La dureza de indentación H_{IT} o presión de contacto promedio es calculada de la carga de indentación dividida entre el área de contacto proyectada. El área de contacto está determinada por el valor de h_p (deformación plástica) que es la distancia del círculo de contacto a la máxima profundidad de penetración;

la geometría del indentador y el valor de h_p se obtienen del análisis de los datos colectado de carga-desplazamiento (fig. 2.9). Entonces la dureza de indentación H_{IT} :

$$H_{IT} = \frac{P_{max}}{A_p} \quad (2.11)$$

donde: P_{max} es la carga máxima y A_p es el área de contacto proyectada, y es determinada de la curva carga-desplazamiento; referido como “la función de área” del indentador que relaciona el área proyectada y la distancia de la punta del indentador. El módulo de indentación E_{IT} es determinado de la pendiente de la curva de descarga a la carga máxima de indentación.

$$E_{IT} = \frac{1-(\nu_s)^2}{\frac{1}{E_{red}} - \frac{1-(\nu_i)^2}{E_i}} \quad (2.12)$$

donde:

$$E_{red} = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta\sqrt{A_p}} \quad (2.13)$$

β es el factor de corrección para la forma del indentador ($\beta=1.034$, por Oliver y Pharr) [100], y A_p es el área de contacto proyectada para un indentador Berkovich dada por:

$$\sqrt{A_p} = 4.896h_c \quad (2.14)$$

II.6.3 Efecto pop-in

La forma de las curvas carga-descarga también permite la identificación de otros eventos como transformaciones de fase, agrietamiento y delaminación de películas. En algunos casos la deformación permanente puede involucrar agrietamiento o cambios de fase dentro de la muestra; por ejemplo en la

Figura 2.10 se muestra una curva carga-desplazamiento de un material sólido frágil que es el zafiro, en el cual ocurre un evento llamado “Pop-in” [102].

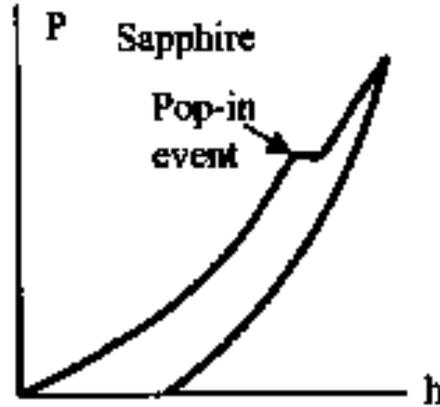


Figura 2.10 Curva carga-desplazamiento de un material sólido-frágil donde se muestra un evento “Pop-in” [103].

II.7 Pruebas de impacto

Las pruebas de impacto o experimentos de choque también son pruebas muy útiles para identificar los mecanismos de fractura, como las típicas regiones de fractura transgranular, fractura intergranular, microagrietamiento, clivaje, macrogrietas, entre otros [104]. Se han llevado a cabo experimentos de impacto simétricos, específicamente en alúmina, para entender el inicio de daño y sus subsecuentes mecanismos de crecimiento a niveles por arriba del límite elástico Hugoniot (HEL).

La alúmina o el compuesto cerámico alúmina-zirconia- t' siguen siendo materiales frágiles, estos llegan a fragmentarse al ser sometidos a una fuerza de impacto a gran velocidad. Se han realizado varios estudios para determinar la respuesta dinámica de cerámicos frágiles y fuertes como es la alúmina para entender los mecanismos físicos del inicio, incubación y proyección de la falla, típicamente la propiedad de medición para caracterizar

el comportamiento dinámico es el límite elástico Hugoniot (HEL) [104,105]. Se ha encontrado que el HEL de alúmina es sensitivo a la densidad relativa, tamaño de grano y porosidad. La falla por compresión de alúmina altamente pura y de grano fino ha sido ligado al desarrollo de planos gemelos basales, campo de esfuerzo de tensión creando microgrietas debido a las dislocaciones, *pile-ups*, fractura dependiente del tiempo, plasticidad que depende de la velocidad y microgrietas en las fronteras de grano. Se ha demostrado que la resistencia al corte de un solo cristal de Al_2O_3 que muestra fragilidad decrece con la carga de impacto, mientras que en Al_2O_3 policristalina que muestra características elásticas y plásticas, la resistencia al corte es casi constante, más allá del HEL [104-106].

CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe de manera concisa el procedimiento experimental que se llevó a cabo durante el presente trabajo. El siguiente diagrama de la Figura 3.1, muestra la ruta experimental seguida para la obtención de compositos o medios de molienda de alúmina-zirconia.

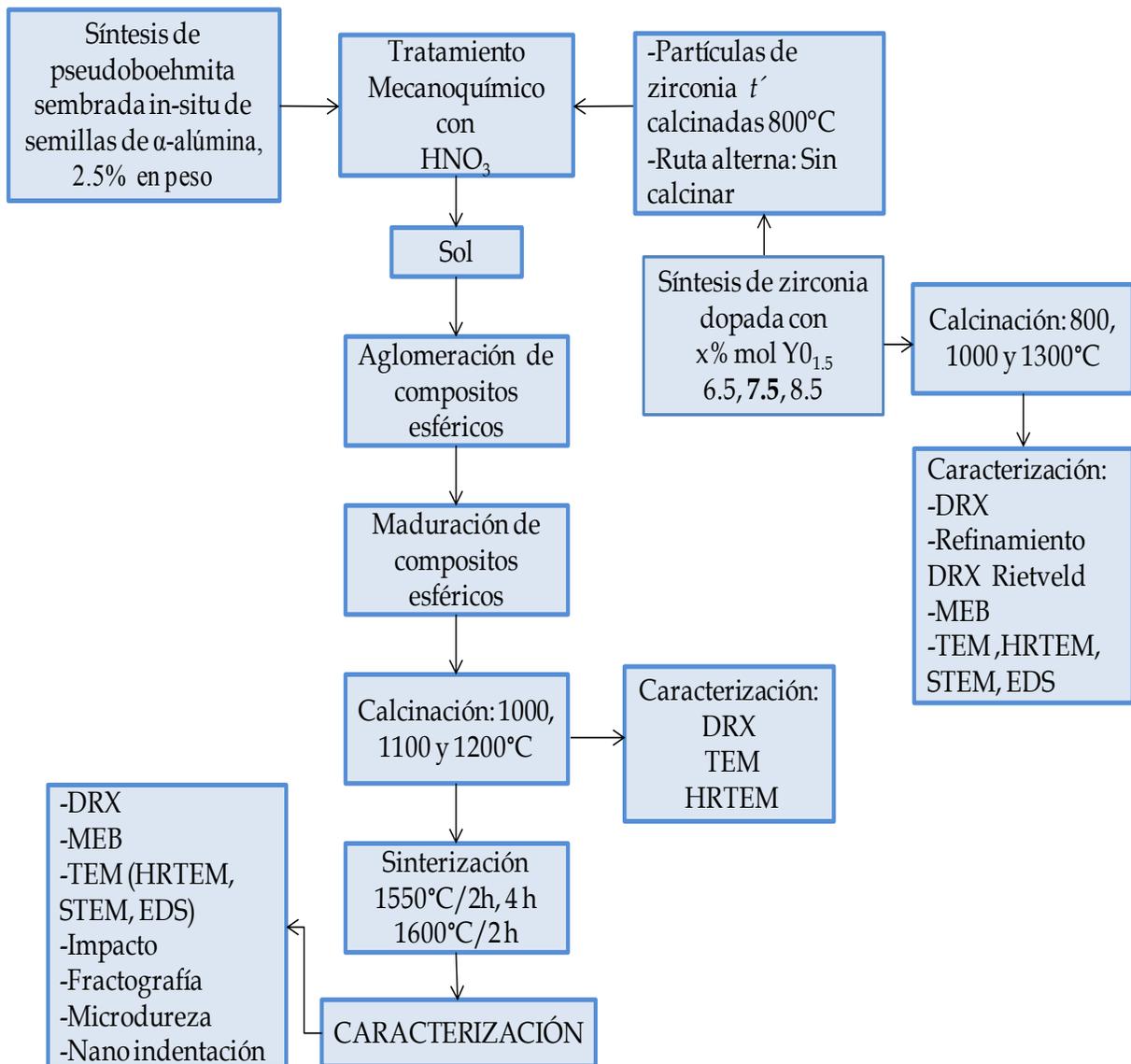
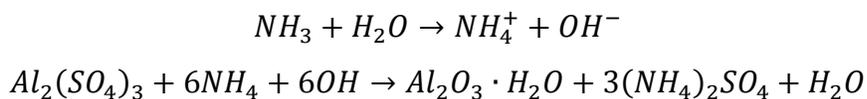


Figura 3.1. Ruta del diseño experimental para la obtención de medios de molienda alúmina-zirconia.

III.1 Síntesis de Pseudoboehmita

Para la obtención de la pseudoboehmita se partió de un sulfato de aluminio grado comercial, el cual se sometió a una reacción amoniacal conforme a la literatura [10,17,107]. El sulfato de aluminio grado comercial, se mezcló vigorosamente en una parrilla magnética (200 g de sulfato de aluminio por cada litro de agua destilada) hasta su total disolución; posteriormente se deja reposar por 48 h con la finalidad de eliminar los residuos que no hayan sido disueltos. Se acondicionó previamente un matraz de tres bocas con agua destilada (1/4 de la solución a gotear) a una temperatura de 70°C y pH de 9, procediendo después a gotear la solución de sulfato de aluminio bajo agitación constante y bajo una inyección constante de gas amoniacal. El sembrado in-situ con 2.5% en peso de partículas de α -alúmina se realizó durante esta etapa, para lo cual se colocaron en el matraz de tres bocas. Una vez terminada la solución de sulfato se dejó madurar por 30 min. con el propósito de que todos los sulfatos reaccionen con el amoniacal; pasado el tiempo de maduración se filtró inmediatamente la solución en caliente con una bomba a vacío formándose un precipitado blanco, como una torta, la cual se enjuagó con agua amoniacal preparada a las mismas condiciones de temperatura y pH y, posteriormente, se enjuagó con agua caliente para quitar el amoniacal presente. Las reacciones que ocurren son:



Finalmente, se realizó la prueba de sulfatos para comprobar que no hayan quedado estos residuos, si sale positiva se redispersa la torta y se enjuaga nuevamente con agua amoniacal y agua caliente respectivamente, si la prueba sale negativa la torta se lleva a la estufa para secar 80°C por 24 h. La caracterización de dichos polvos ya se encuentra reportada en el trabajo previo de maestría [17].

III.2 Síntesis de polvos de zirconia y técnicas de caracterización

En esta etapa del proceso se llevó a cabo la síntesis de zirconia estabilizada con itria, dopada al x % mol de $YO_{1.5}$ ($x = 6.5, 7.5$ y 8.5) conforme a las composiciones del diagrama de equilibrio mostrado en la Figura 2.7, con la finalidad de encontrar la fase deseada de la zirconia que es la tetragonal “no transformable”, t' .

Los polvos de zirconia fueron obtenidos a partir de las materias primas de oxiclورو de zirconio octahidratado (Sigma-Aldrich, pureza 98%), cloruro de itrio (Alfa Aesar, pureza 99.9%) e hidróxido de amonio como precipitante. Los reactivos, oxiclورو de zirconio octahidratado y cloruro de itrio fueron disueltos en agua cada uno, con agitación constante durante 15 min, después fueron mezclados con agitación continua. Posteriormente, se adicionó 25% en peso de hidróxido de amonio, manteniendo un pH de ~ 7 ; la adición de éste se realizó gota a gota, ya que, como es el precipitante, si se adiciona rápidamente puede formar una fuerte aglomeración en la solución. Durante la adición del hidróxido de amonio comenzó a formarse un gel de hidróxido de zirconio e itrio. Posteriormente, el gel es filtrado y lavado con agua destilada hasta quedar libre de cloruros. La prueba de cloruros se realizó, con una solución de nitrato de plata. Una vez libre de cloruros, el gel se secó en una estufa durante 24 h a una temperatura de 50°C . Dichos polvos fueron calcinados a 800° , 1000° y 1300°C con 1 h de permanencia y una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para observar el desarrollo de las fases presentes. Los polvos fueron caracterizados por medio de difracción de rayos X, (DRX) en un difractómetro de rayos-X Siemens D5000 con radiación K_{α} de cobre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Las fases presentes se identificaron mediante las fichas de difracción JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*). Una vez confirmada la fase deseada t' de la zirconia por medio de DXR, esa composición fue seleccionada y denominada “7YSZ” para su posterior caracterización. Por lo tanto, para esta composición, se llevó a cabo

el refinamiento de los picos de los patrones de difracción de rayos X por el método Rietveld (por medio del software Powder Cell 2.0 beta), y se confirmó por MET (Phillips Tecnai F20) que no hubo la existencia de otras fases. Fue medido el tamaño de partícula del polvo seleccionado 7YSZ calcinado a la temperatura de 800°C (en un analizador de tamaño de partícula) y después, fue puesto en un molino de atrición para disminuir el tamaño de partícula. Se molió durante 3 h y a cada hora se midió el tamaño de partícula. A través de MEB (JEOL 6400) se observó la morfología, tamaño y distribución de tamaño de partícula, al igual que se realizó un mapeo químico y un análisis químico elemental, EDS.

III.3 Obtención de medios de molienda a partir de las dos fases precursoras pseudoboehmita y zirconia t'

Una vez obtenidos los polvos precursores de pseudoboehmita y de 7YSZ, se procedió conforme a la literatura [108], los polvos de pseudoboehmita fueron sometidos a un proceso de peptización por medio de un tratamiento mecanoquímico con ácido nítrico (HNO_3), a una relación de 250 meq HNO_3 /mol de Al_2O_3 , para llevarlos a un nivel coloidal y obtener una buena dispersión de los mismos.

Se colocaron del 13 al 15% de sólidos respecto a la suspensión de los polvos precursores de pseudoboehmita en un mortero de ágata y se adicionó gradualmente el ácido nítrico y un 3% de agua destilada hasta llegar a dicha relación molar $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, sin dejar de agitar hasta obtener una masa chiclosa semitransparente, si es así, se sigue agitando durante 15 minutos, esto asegurará que se está llevando a cabo una buena dispersabilidad, si después de haber agitado por 5 minutos no se observa dicha masa, entonces agregar más agua poco a poco sin dejar de agitar. Una vez pasados los 15 min., se adicionaron los polvos de 7YSZ y se siguió agitando durante 15 min y finalmente se adicionó el resto del agua. La consistencia final debe ser tal

que, al levantar la mano del mortero se vea una suspensión homogénea semitransparente que pueda fluir a través del dispositivo alimentador. Posteriormente, se pasó al goteo de la suspensión a través del dispositivo montado, el cual consistió de la columna de aglomeración con dos medios inmiscibles, hexano y agua amoniacal; el goteo de la suspensión se realizó a través de una jeringa con un orificio de salida de ~4 mm. Una vez obtenidos los compositos esféricos se dejaron madurar por 20 min como se observa en la Figura 3.2, después fueron lavados con agua destilada y se pusieron a secar a temperatura ambiente por 48 h.

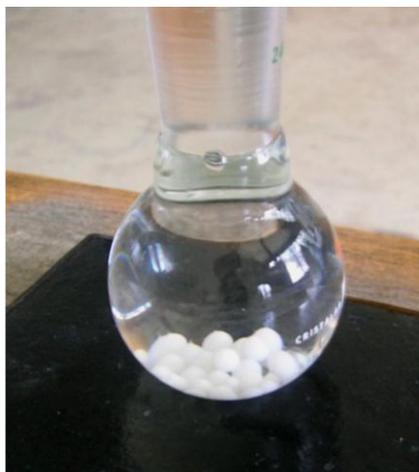


Figura 3.2. Maduración de aglomerados esféricos de compositos alúmina-zirconia t' .

Una vez pasado el tiempo de secado al ambiente, los compositos aglomerados fueron puestos en un horno de secado, de temperatura ambiente, hasta 80°C por 24 h, posteriormente, fueron calcinados hasta 500°C por 1 h con una velocidad de calentamiento de 3°C/min y llevados hasta 1000°C por 1 h con una velocidad de 5°C/min. Finalmente, los aglomerados o compositos fueron sinterizados a diferentes condiciones: 1550°C por 2h, 1550°C por 4h y 1600°C por 2h en un horno thermolyne 2804 a una velocidad de sinterización de 10°C/min. Este proceso se llevó a cabo en 3 etapas: primero, se realizó la síntesis de los polvos de zirconia en

fase t' ; segundo, su calcinación a 800°C y la molienda por 2 horas y finalmente la aglomeración de los medios de molienda alúmina-7YSZ. Subsecuentemente, se tomó una ruta alterna de procesamiento de los medios de molienda, por esta ruta, se omitió la segunda etapa del proceso anterior, los polvos de 7YSZ no fueron calcinados ni molidos, fueron adicionados directamente en verde mientras que las demás condiciones de procesamiento fueron invariables. Los compositos fueron denominados como AlZV. Este proceso será exitoso si se mantiene estable la zirconia en fase tetragonal prima y no se presente la formación de algún compuesto como Al-Y-O. Por lo tanto, se deduce que esta ruta consistió solo de dos etapas con el objeto de reducir costos y tiempo de procesamiento así como para observar el efecto de los polvos de zirconia t' en la matriz de alúmina.

Los compositos cerámicos de alúmina-7YSZ se produjeron cambiando el % en peso de 7YSZ (5 y 10%), que es la fase dispersa en la matriz de alúmina, y fueron determinados los efectos de estos cambios de las diferentes composiciones. La nomenclatura utilizada para el estudio de estos compositos fue: IR5 (5% de zirconia t' y 95% de alúmina) y IR10 (10% de zirconia t' y 90% alúmina). La caracterización de compositos obtenidos por la ruta alterna, AlZV solo se realizó en compositos conteniendo 10% partículas de zirconia t' y 90% alúmina. Como medio de referencia, se produjeron medios de molienda de α -alúmina sin partículas de refuerzo denominados Al.

III.4 Técnicas de caracterización del composito alúmina-zirconia t'

III.4.1 Densidad teórica y aparente

Los compositos esféricos fueron caracterizados por medio de diferentes ensayos. La densidad teórica fue cuantificada por medio de la Regla de las mezclas mediante:

$$\rho_{composito} = \chi_1\rho_1 + \chi_2\rho_2 \quad (3.1)$$

La densidad aparente fue cuantificada por medio de métodos de prueba estándares de la ASTM (Designación C 20-00) conforme al método general de Arquímedes.

III.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET)

Para la realización de la caracterización morfológica se utilizó el microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM 6400. Para la obtención de estas micrografías todas las muestras fueron pulidas a espejo y tratadas térmicamente para observar su morfología y revelar su microestructura. A modo de comparación, se utilizó un medio de molienda de α -alúmina sin la adición de partículas de refuerzo de zirconia, denominado AI. También las superficies de los medios fragmentados por impacto fueron analizadas. Se determinó el tamaño de grano por medio del método de los interceptos, se determinó composición química por medio de mapeo químico y análisis químico elemental (Espectroscopia de Energía Dispersiva, con sus siglas en inglés *EDS*). La preparación de las muestras para la caracterización por microscopía electrónica de transmisión, fue primero impactar los composites para su fragmentación, los fragmentos más pequeños fueron triturados y molidos en un mortero de ágata y posteriormente caracterizados. Se analizó por medio de alta resolución y barrido por medio de MET (con sus siglas en inglés *HRTEM* y *STEM*, respectivamente) en un Equipo Phillips Tecnai F20, para corroboraron la estructura tetragonal de las partículas de zirconia t' .

III.4.3 Pruebas de impacto

Los ensayos de impacto reportan los posibles mecanismos de fractura atribuidos a los rasgos característicos que presenta el material sometido a fuerzas de impacto y/o compresión en un experimento realizado en burdo para fracturar el material. La prueba no fue ejercida bajo ningún dispositivo

especial de impacto. Los compositos esféricos fueron sometidos a impacto por medio de un marro de acero de aproximadamente de 3 kg, después de su fragmentación las superficies de fractura fueron caracterizadas a través de un análisis microestructural. Los compositos sometidos para esta prueba fueron los de alúmina-zirconia t' (90% en peso de alúmina-10% en peso de zirconia- t') sinterizados a 1550/4h y 1600°C/2 h por las dos rutas de procesamiento.

III.4.4 Microdureza y tenacidad a la fractura

Para obtener las propiedades mecánicas del composito se utilizó la mecánica de contacto a diferentes escalas. El análisis de microdureza de los compositos sinterizados alúmina-7YSZ fue realizado mediante un Indentador Vicker's (NANOVEA Series), el cual tiene como indentador una punta de diamante con geometría Vicker's. La medida de esta propiedad en materiales cerámicos está regulada por normas (ASTM estándar C1327-99).

Para calcular la tenacidad a la fractura, K_{IC} , se han desarrollado varias ecuaciones, las cuales requieren del conocimiento del módulo de Young y del módulo de Poisson para utilizarlas. La ecuación utilizada en este caso corresponde al siguiente modelo; donde se sugiere que si se desconoce el valor E/H , se utiliza 25 que es un valor promedio para materiales cerámicos.

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{0.5} \frac{p}{C^{3/2}} \quad (3.2)$$

$$K_{IC} = 0.075P/C^{3/2} \quad (3.3)$$

E = Módulo de Young

P = Carga aplicada a través del indentador

H = Dureza definida como la carga aplicada sobre el área proyectada

C , a = Están definidos en la Figura 3.3.

En la Figura 3.3, se observa la configuración de una indentación Vicker's en un material frágil, en la parte superior se muestran las grietas tipo medio centavo (en línea punteada) y la impresión de la pirámide (línea continua). Abajo la vista superior de la configuración, con la notación necesaria, C : longitud de la grieta, $2a$. Diagonal de la indentación.

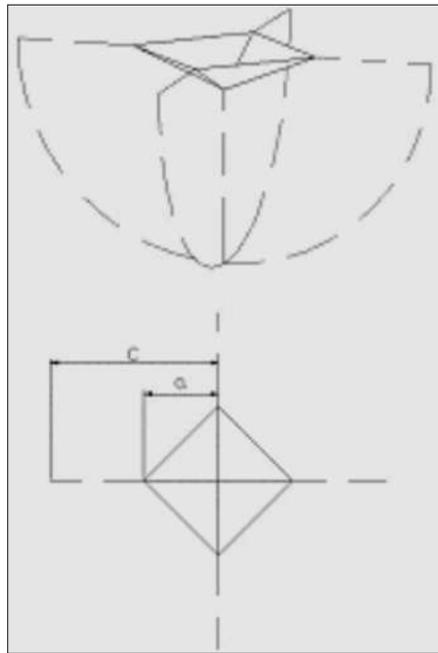


Figura 3.3. Configuración de indentación Vicker's en un material frágil. [105].

La preparación de los compositos esféricos para estas pruebas fue primero montar la muestra en resina de fibra de vidrio y desbastarlas con lijas de carburo de silicio de diferentes tamaños (240, 600, 800 hasta la del 2000), seguido de pulido con pasta de diamante (3, 1, 1.5 y 0.5 μ) hasta obtener una superficie totalmente lisa. Finalmente, se realizó una pulida final con sílica coloidal. Posteriormente, se llevaron a cabo 5 indentaciones en cada muestra aplicando una carga de 9.8 N, la cual se mantuvo por un tiempo de 15 segundos. El valor de dureza Vicker's reportado corresponde al promedio de las 5 mediciones realizadas en cada muestra. Los resultados de

tenacidad a la fractura fueron obtenidos a través del método ICL (*Indentation Crack Length*) [6], a partir de las medidas de las diagonales y grietas realizadas por el indentador Vicker's a una carga de 49 N.

III.4.5 Nanoindentación

La dureza y módulo de Young fueron calculados de la colección de los datos obtenidos directamente del nanoindentador del sistema HYSITRON Ubi1 (indentador con geometría Berkovich);

Para calibrar la función de área y calcular el radio de la punta se utilizó una muestra de sílica fundida (ASMEC Germany) con propiedades mecánicas conocidas. El radio de la punta fue calculado con el ajuste de varias curvas obtenidas de carga-desplazamiento sobre la sílica fundida asumiendo un contacto de tipo Hertziano entre un indentador esférico y la superficie plana de la muestra por medio de:

$$P = \frac{4}{3} E_{red} R^{\frac{1}{2}} h^{\frac{3}{2}} \quad (3.4)$$

La dureza de indentación (H_{IT}) y módulo de Young (E_{red}) se calcularon utilizando el método de Oliver y Pharr [100]. Para determinar el módulo de Young (ec. 2.10), se utilizó una relación de Poisson de 0.31 y 0.23 para la zirconia tetragonal policristalina y la alúmina, respectivamente [109]; las constantes elásticas del indentador de diamante fueron $E_i = 1140 \text{ GPa}$ y $\nu_i = 0.07$.

El análisis de las propiedades mecánicas del material se extendió transformando las curvas de $p-h$ a curvas de “esfuerzo-deformación”. La carga de indentación se convierte a la presión de contacto promedio (ec. 2.7). Estas curvas (P_m vs a/R) (ec. 2.9) ayudan a identificar la evolución mecánica

durante el ensayo cuasi-estático, y a obtener el comportamiento mecánico de los efectos del material compuesto o la respuesta ferroelástica de 7YSZ.

Se llevaron a cabo dos ensayos de nanoindentación. Para el ensayo 1, se realizó una matriz de 5x5 con carga de 2500 μN en un compuesto alúmina-zirconia t' , (sinterizado a 1600°C por 2 h con una velocidad de sinterización de 10°C/min donde la mayoría de las indentaciones fueron hechas en la región de la alúmina. Por medio de microscopia de fuerza atómica (*AFM*), por la misma punta del indentador del equipo de nanoindentación, se observó la topografía de las huellas residuales y se obtuvieron los perfiles de las huellas de indentación. En el ensayo 2, se utilizó una muestra bajo las mismas condiciones de procesamiento y se realizó una matriz de 9x9 con una carga de indentación de 1500 μN y ésta fue realizada principalmente dentro de un grano de zirconia. De igual manera por medio de *AFM* se observó la topografía de las huellas residuales y se obtuvieron los perfiles de las huellas de indentación.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante todo el desarrollo experimental de este proyecto, y se presenta conforme a la secuencia del diagrama experimental presentado en capítulo II.

Primeramente se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las partículas de zirconia estabilizada con itria YSZ ($x\%$ mol $YO_{1.5}$), y se caracteriza la fase de interés tetragonal prima t' , para su posterior uso como medio reforzante en la matriz de alúmina. Posteriormente se presenta la caracterización obtenida de los medios de molienda o compositos alúmina-zirconia t' .

IV.1 Caracterización de los polvos de zirconia $x\%$ mol $YO_{1.5}$

IV.1.1 Resultados de DRX

Mediante el análisis de DRX, se revela la evolución en la cristalización de las fases de los polvos de YSZ con 6.5, 7.5 y 8.5% mol de itria ($YO_{1.5}$) en función del incremento en la temperatura.

La Figura 4.1, muestra el patrón de difracción de rayos X de los polvos de zirconia con 6.5 % mol $YO_{1.5}$ calcinados a 800°, 1000° y 1300°C por 1 h. Con esta concentración de óxido de itrio, a la temperatura de 800°C, se observa que se estabiliza la fase tetragonal de la zirconia, sin embargo, se trata de la fase tetragonal “transformable” ya que, a las temperaturas de evolución de 1000°C y 1300°C, se presenta una mezcla de fases tetragonal (t) y monoclinica (m) como se observa en los patrones, lo que sugiere la

transformación martensítica $t \rightarrow m$ a alta temperatura durante el enfriamiento [45,47].

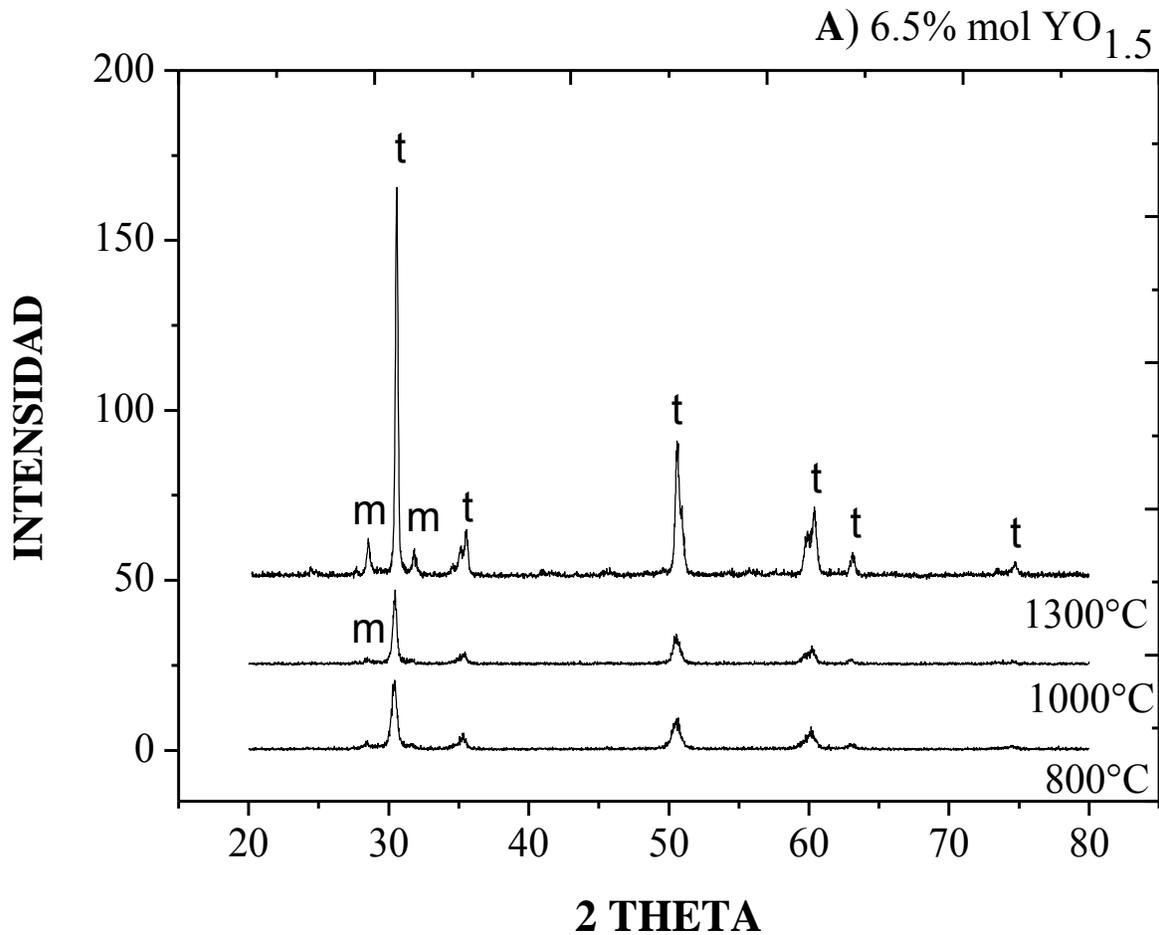


Figura 4.1. Patrón de DRX de los polvos de YSZ (6.5% mol $YO_{1.5}$) calcinados a: 800°C, 1000°C y 1300°C.

En la Figura 4.2 se observa el patrón de difracción de los polvos de YSZ con 7.5% mol $YO_{1.5}$ calcinados a 800°, 1000° y 1300°C por 1 h, aquí se encuentran presentes los picos característicos de la fase tetragonal, en este caso se establece como la fase tetragonal “no transformable” (t') ya que durante su evolución desde los 800°C hasta los 1300°C no se hacen presentes otras fases, no hay una transformación a la fase monoclinica y esto es aceptable ya que, de acuerdo al diagrama de fases zirconia-itra de la figura 2.6 se encuentra cerca del límite de composición de t' con el menor

contenido de itrio aceptable capaz de mantener la fase t' sin alguna posible transformación [52]. Para reforzar lo mencionado, se puede observar en el recuadro indizado de la misma figura la reflexión en la región de alto ángulo (70° - 77°) a la temperatura de 1300°C , aquí se observa el desdoblamiento de picos característicos de esta fase t' , en los planos $(400)_t$ y $(004)_t$ lo cual nos permite también diferenciar entre las fases cúbica y tetragonal. La tetragonalidad estimada de esta fase t' fue de 1.010, obtenida por el refinamiento, la cual coincide con la de otros autores donde obtuvieron una tetragonalidad de ~ 1.006 [91].

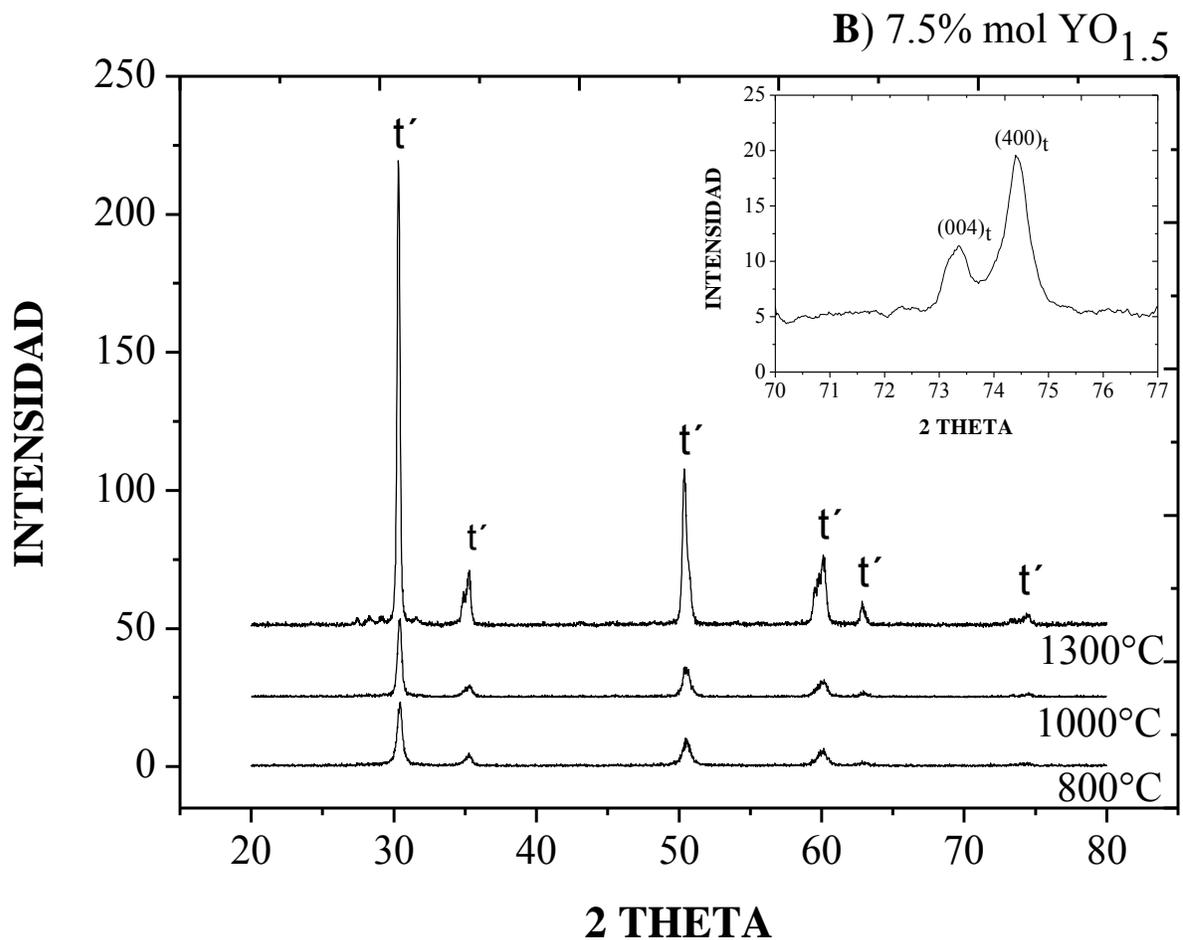


Figura 4.2. Patrón de DRX de los polvos de YSZ (7.5% mol $\text{YO}_{1.5}$) calcinados a: 800°C , 1000°C y 1300°C .

La Figura 4.3, muestra el patrón de difracción de los polvos con un contenido de 8.5% mol $\text{YO}_{1.5}$, calcinados a 800°, 1000° y 1300°C por 1 h, en donde también se observan los picos característicos de la fase tetragonal, para esta composición a las correspondientes temperaturas, los picos característicos son de mayor intensidad lo que representa una mayor cristalinidad comparando con las otras composiciones. Sin embargo, a la temperatura de 1300°C se presentan picos correspondientes a la fase monoclinica, lo que sugiere que, de acuerdo al diagrama de fases, la composición con el mayor contenido de óxido de itrio puede presentar una mezcla de fases, *t* y *c*, donde esta fase tetragonal se transforma a la fase monoclinica finalmente durante el enfriamiento.

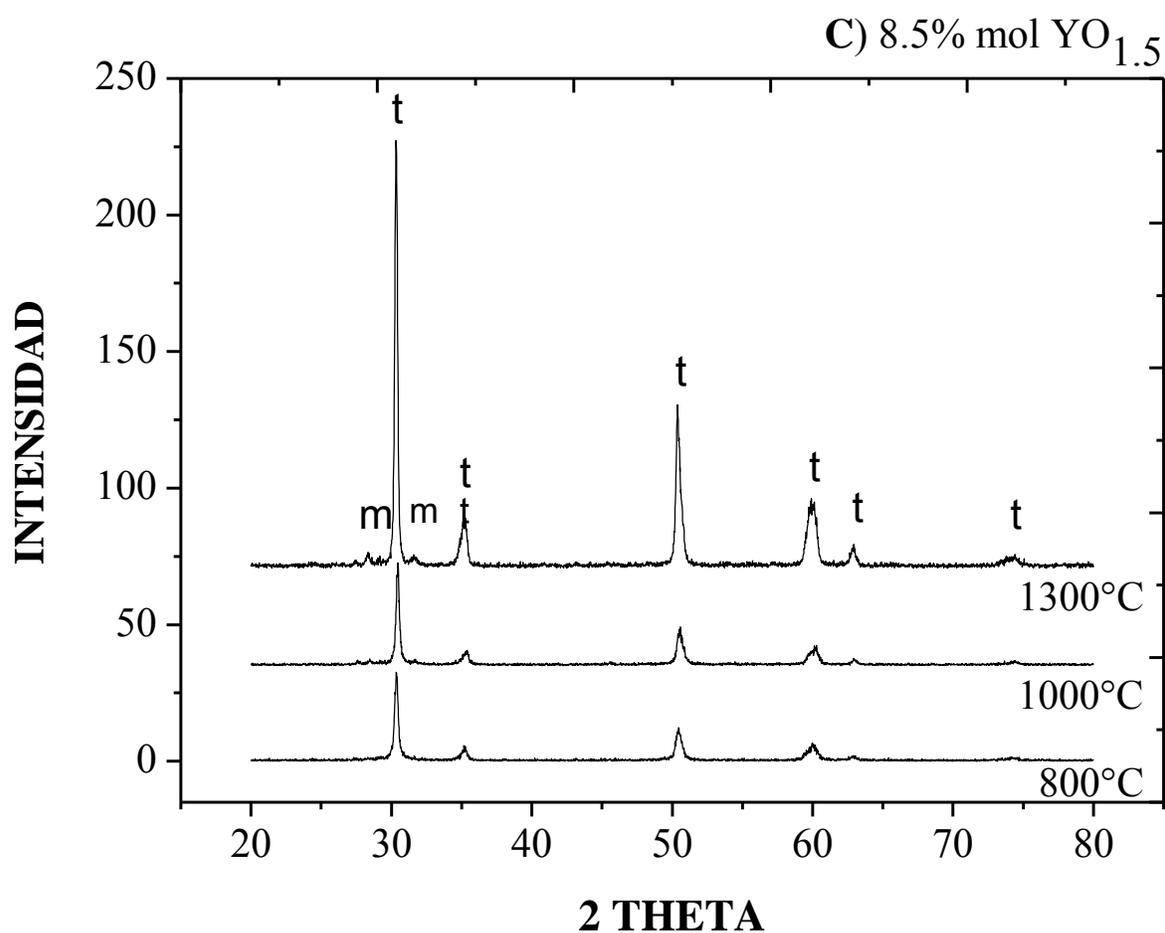


Figura 4.3. Patrón de DRX de los polvos de YSZ (8.5% mol $YO_{1.5}$) calcinados: 800°C, 1000°C y 1300°C.

También se estudió la región de alto ángulo de los polvos con todas las concentraciones calcinados a 800°C para su comparación, y los resultados se muestran en la Figura 4.4, donde puede observarse que, a medida que aumenta la concentración de $YO_{1.5}$, existe un corrimiento del pico hacia ángulos más pequeños, observándose un ensanchamiento del mismo, de acuerdo a la bibliografía ^[110] decrece la tetragonalidad característica del polvo acercándose hacia una estructura cúbica, aunque no se asegura que se trate de una transición de $t \rightarrow c$.

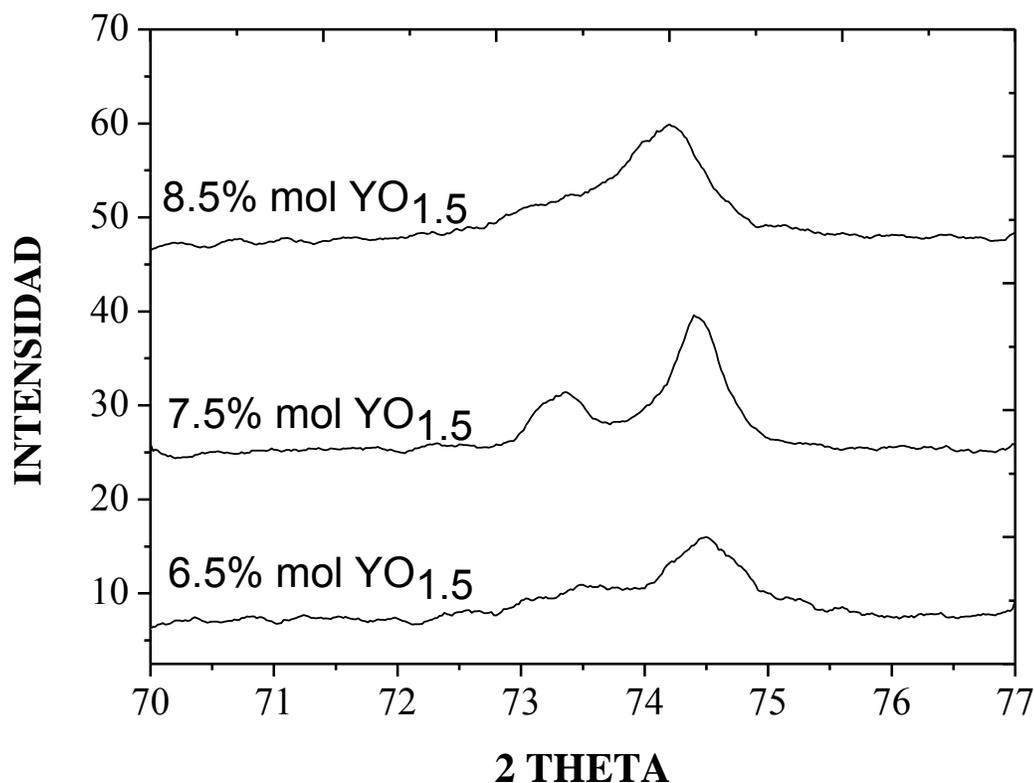


Figura 4.4. Patrones de difracción de rayos X de la región de alto ángulo de los polvos calcinados a 800°C por 1 h.

IV.1.2 Parámetros de red de 7YSZ

El comportamiento de los parámetros de red a y c obtenidos mediante el método Rietveld se observa en la Figura 4.5, donde con el incremento de itrio, el parámetro de red a se incrementa, efecto inverso en el parámetro de red c , el cual decrece conforme incrementa el contenido de itrio acercándose así la relación c/a a la unidad. Estos resultados están de acuerdo con otros estudios [110], donde se analizó un extenso rango de composiciones con diferentes cantidades de dopante ($YO_{1.5}$) desde 2.8% hasta 12%, y demostraron que el cociente axial c/a , también llamado tetragonalidad, está en función de la concentración de $YO_{1.5}$ ya que decrece con el incremento de la concentración.

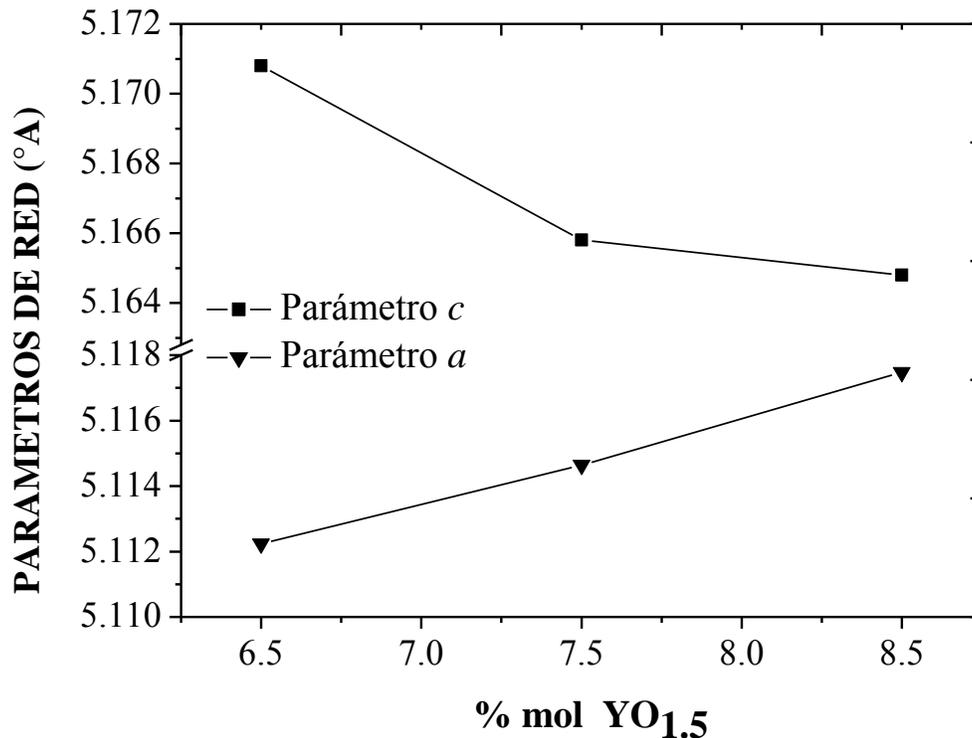


Figura 4.5. Gráfica de la variación de los parámetros de red de las diferentes composiciones de los polvos de zirconia.

IV.1.3 Refinamiento por Rietveld de 7YSZ

Los resultados mostrados a continuación son referidos exclusivamente a las muestras con 7.5 % mol $\text{YO}_{1.5}$ (7YSZ) debido a que solo estas presentaron la fase de interés t' .

A continuación, se presentan los resultados del análisis de refinamiento por el método Rietveld de dicha composición. La Figura 4.6, muestra un patrón del refinamiento de los picos de difracción de rayos-X de los polvos y los resultados fueron obtenidos con el programa PowderCell 2.0 beta, el resumen de los parámetros se muestran en la Tabla IV.1.

La función del perfil seleccionado fue una función Pseudo-Voigt, el grupo espacial de la fase tetragonal es $P4_2/nmc$ con dos Zr_2O , en la celda unitaria. Cada Zr^{4+} es rodeado por 8 aniones O^{2-} , cuatro de ellos con enlaces Zr-O más largos formando un tetraedro aplanado y 4 con un enlace Zr-O más corto formando un tetraedro alargado. Los 2 Zr^{4+} , tuvieron una posición de 2a con $(x=0, y=0 \text{ y } z=0)$ y la posición 4d para O^{2-} con $(x=0, y=0 \text{ y } z=0.185)$. El perfil calculado de la fase tetragonal corresponde a la línea azul y la línea roja corresponde al perfil de la fase cúbica, el patrón obtenido del polvo muestra corresponde a la línea negra, donde claramente se indica la ausencia de la fase m y presenta la existencia de la fase t con un rango porcentual muy bajo de la fase cúbica, la cual puede considerarse despreciable ya que de acuerdo a la bibliografía tales picos se traslapan con los picos de la fase t . El factor residual R_p , y el factor residual pesado R_{wp} , fueron de 13.11% y 19.73%, respectivamente. El ajuste es razonablemente bueno, ya que si se examina la región angular intermedia mostrada en el inserto de la figura 4.6 entre 34° - 36° , el plano (200) que corresponde a la forma cúbica no aparece y éste es un punto característico para determinar si tenemos fase cúbica o una mezcla de fase $t + c$. Por otro lado, es muy notoria la presencia del plano (211) a $50.32^\circ 2\theta$ el cual es característico de la fase tetragonal. Sin embargo, el oxígeno coordinado en z para la t y t' cambia de su valor ideal para la fase tetragonal en zirconia pura $z(0)=0.185$. El incremento, relacionado a la sustitución de átomos de zirconio por átomos de

itrio, es particularmente importante para la fase t' , donde la coordinación de oxígenos en z es aproximadamente el valor límite que corresponde a la estructura tipo fluorita ($r(0)=0.25$) [111].

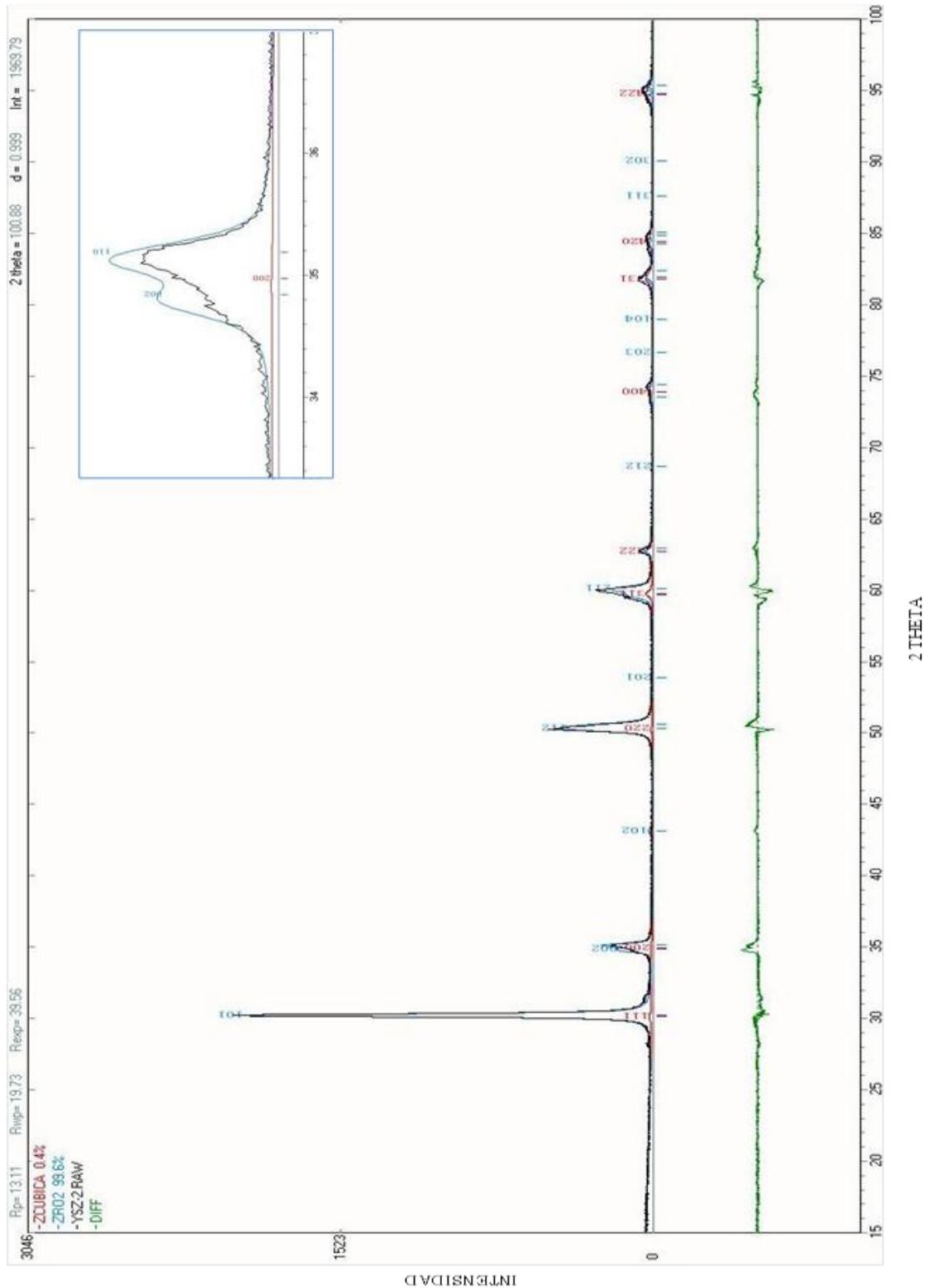


Figura 4.6. Patrón de DRX de los polvos de 7YSZ. Plano del refinamiento por Rietveld, la línea azul y roja representan los datos por Rietveld en la fase tetragonal y cúbica de la zirconia, respectivamente, y la línea negra representa los datos experimentales.

Tabla IV.1. Parámetros obtenidos mediante el análisis de Rietveld.

Fase t'	Grupo espacial	Parámetro de red (Å)	Ion	Sitio	$Z(0)$	R_p	R_{wp}
	P42/nmc	$a=5.114$	Zr^{4+}	2a	0.215	19.73%	13.11%
		$c=5.165$	O^{2-}	4d			

Puesto que, la fase de la zirconia t' es retenida en todo el rango de temperatura hasta 800°C, entonces, con el fin de ahorrar tiempos y costos de procesamiento, y a partir de los resultados anteriores, las partículas de composición 7.5% mol $YO_{1.5}$ y la temperatura de calcinación de 800°C fue elegida para llevar a cabo la mezcla para el composito alúmina-zirconia para la obtención de medios de molienda y tal composición fue clasificada como 7YSZ.

IV.1.4 Tamaño de partícula de 7YSZ

Los polvos de 7YSZ calcinados a 800°C, fueron molidos en un molino de atrición para optimizar y homogenizar su tamaño de partícula y, posteriormente, ser adicionados y mezclados con los polvos de pseudoboehmita precursor de la alúmina. La Tabla IV.2, muestra los tamaños de partícula obtenidos con respecto al tiempo de molienda; también se observa en la Figura 4.7, la gráfica de la distribución de dichos datos. A modo de comparación se determinó el tamaño de los polvos sin molienda, el cual fue de $1.45 \pm 0.05 \mu m$, en promedio. Los polvos de 7YSZ con una hora de molienda disminuyen su tamaño de partícula a $0.55 \pm 0.05 \mu m$ y cuando incrementa el tiempo de molienda a 2 h se obtiene un tamaño promedio de $0.25 \pm 0.05 \mu m$, sin embargo, si se incrementa el tiempo de molienda a 3h el tamaño de partícula comienza a crecer nuevamente ya que las partículas del polvo comienzan a aglomerarse, por lo que el tiempo óptimo de molienda

establecido fue de 2h para obtener el menor tamaño de partícula; parámetro que es importante para su mejor distribución en la matriz cerámica y obtener mayor homogeneidad de la microestructura, con el correspondiente mejor efecto en las propiedades mecánicas del producto final.

Tabla IV.2. Tamaño de partícula de polvos de zirconia 7YSZ.

Tiempo de Molienda (h)	Diámetro de partícula (μm)
Sin molienda	1.45 ± 0.05
1	0.55 ± 0.05
2	0.25 ± 0.05
3	0.35 ± 0.15

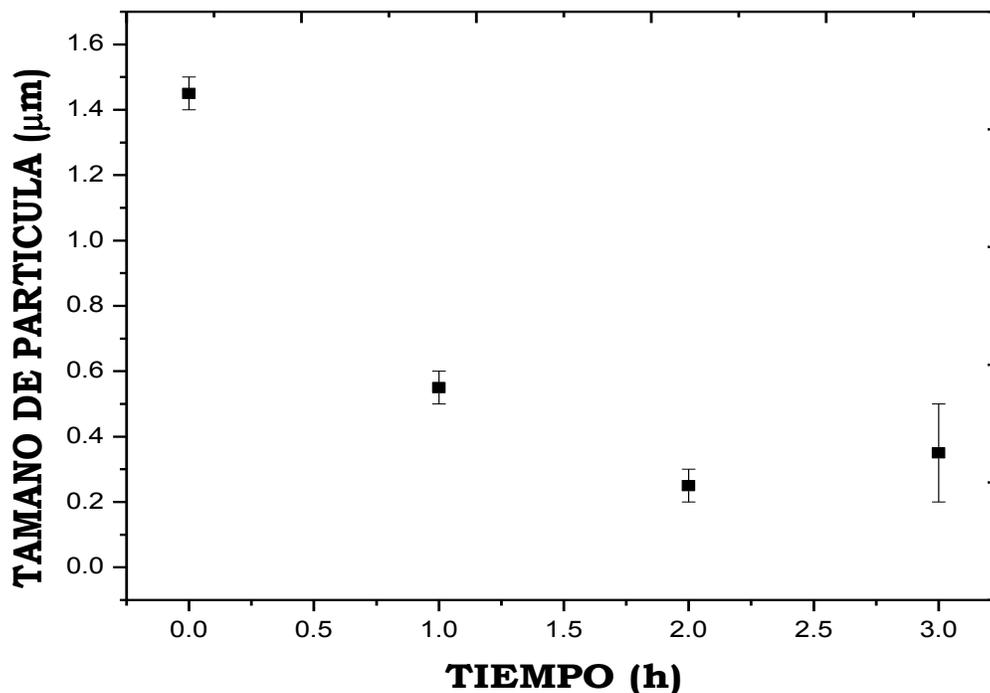


Figura 4.7. Tamaño de partícula 7YSZ en función del tiempo de molienda.

IV.1.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de 7YSZ

Los polvos de 7YSZ calcinados a 800°C y con 2 h de molienda, presentaron una morfología bastante regular y homogénea, el tamaño de partícula se observó del orden sub-micrométrico Figura 3.8 (a), mostrando pequeños

aglomerados que aparentemente se visualizan como partículas más grandes Figura 3.8 (b). Mediante microanálisis de dispersión de energía, EDS, los polvos de 7YSZ presentaron una clara distribución de Zr e Y como se observa por medio del mapeo químico realizado, y solamente se presentaron picos característicos correspondiente de estos dos elementos más O (Figura 4.9).

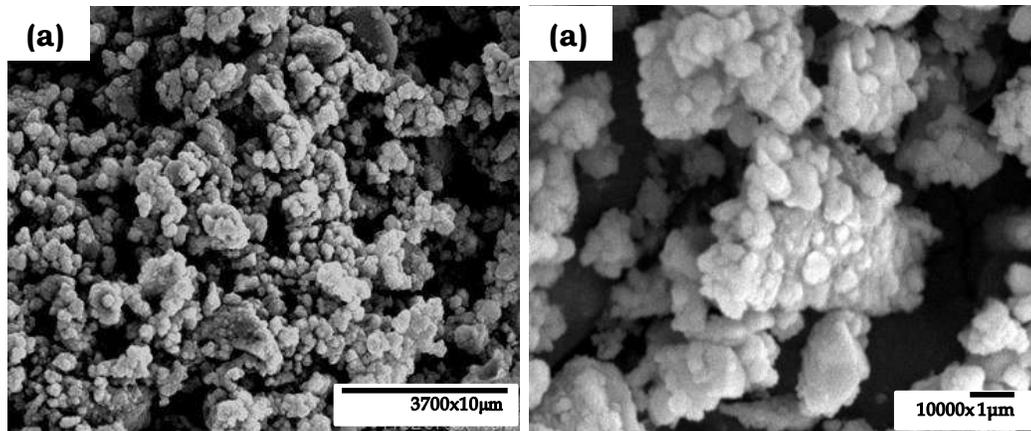


Figura 4.8. Polvos de 7YSZ calcinados a 800°C con 2h de molienda. (a) 3700x, (b) 10000x.

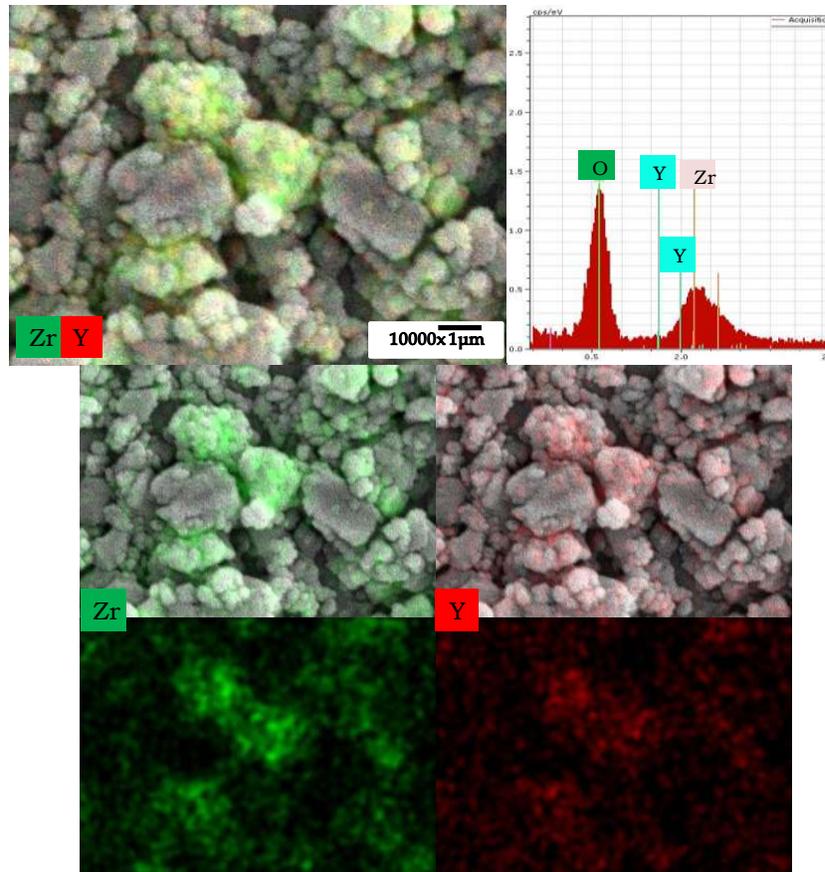


Figura 4.9. Mapeo químico de polvos de 7YSZ calcinados a 800°C con 2h de molienda y análisis químico por EDS.

IV.1.6 Microscopía electrónica de transmisión MET, alta resolución HRTEM y análisis químico EDS de los polvos 7YSZ

La Figura 4.10, muestra dos imágenes obtenidas por MET de polvos 7YSZ. También se observó por MET que los polvos 7YSZ tienen un tamaño de partícula del orden sub-micrométrico como se muestra en la imagen de campo claro de la Figura 4.10 (a). En el análisis por MET de barrido de otra región de la muestra, Figura 4.10 (b), también se observó una serie de partículas de tamaño sub-micrométrico. Se encontró que, en algunas muestras existen algunas pequeñas partículas aisladas en forma de agujas por lo que se realizó un análisis puntual por medio de un barrido lineal sobre alguna de esas partículas para determinar su composición (línea roja en la imagen).

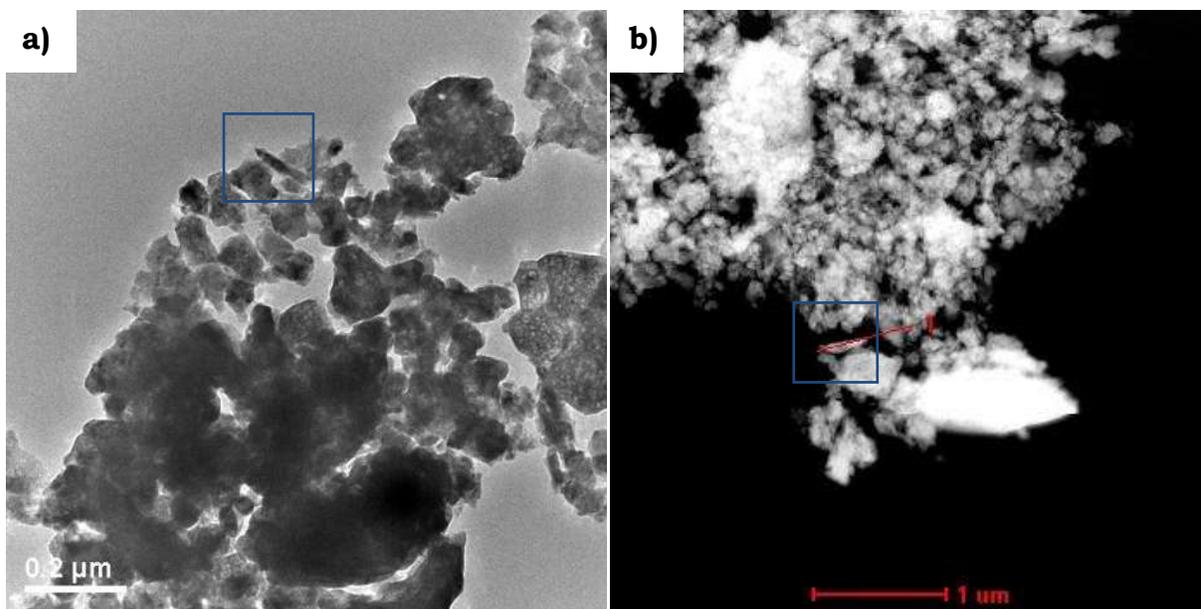


Figura 4.10. (a) Imagen campo claro por MET de polvo de 7YSZ calcinado a 800°C, (b) MET-barrido lineal.

El perfil obtenido de dicho análisis se observa en la Figura 4.11 (a). Claramente, se observa que en todo el rango de la partícula existe una relación de Zr a Y; el contenido de itrio parece ser bajo, pero es coherente con la composición del polvo ya que tiene solo un 7.5% mol de $YO_{1.5}$, además de que se mantiene constante, es decir que en ningún momento desaparece. El análisis por EDS en esta región, Figura 4.11 (b), confirma que la partícula está formada únicamente por Zr, Y y O descartando algún otro elemento proveniente de contaminación. Los picos de Cu corresponden a la rejilla del soporte de la muestra. Otra zona analizada se muestra en la Figura 4.12, donde también se aprecian pequeñas partículas del orden sub-micrométrico y nanométrico. Aquí se realizó un microanálisis en una región más generalizada (recuadro rojo) Figura 4.12 (a), y su correspondiente análisis por EDS, Figura 4.12 (b). Se observa que aunque sea una región más abierta solo se presentan partículas formadas por Zr e Y.

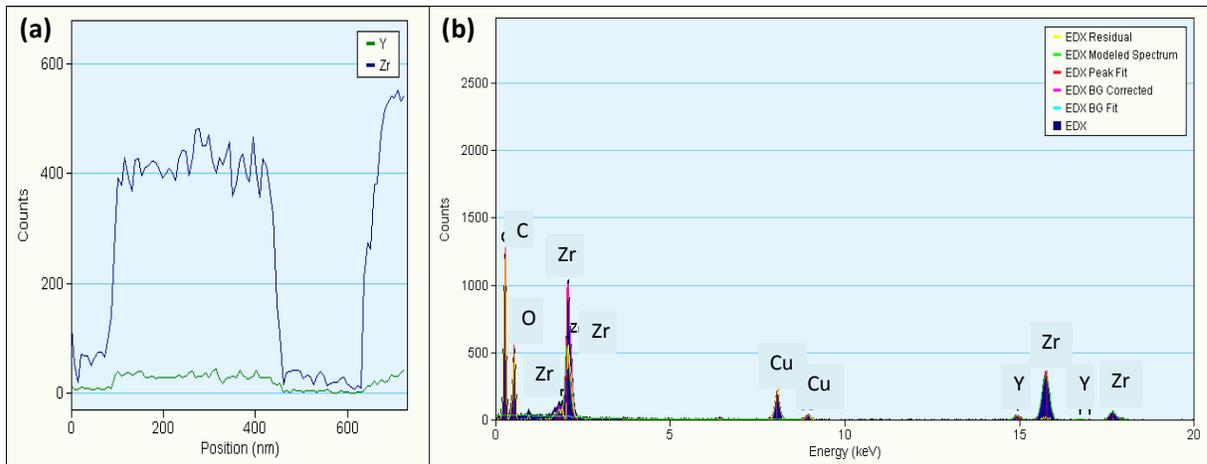


Figura 4.11. (a) Perfil de concentración de la partícula en forma de aguja, (b) EDS sobre la misma región.

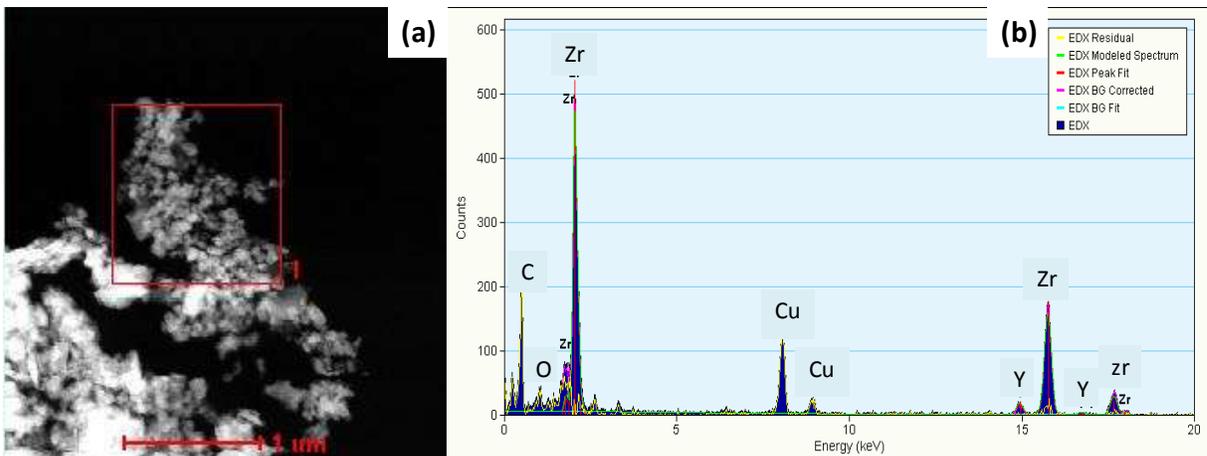


Figura 4.12. Micrografía obtenida por MET de polvos 7YSZ calcinados a 800°C. (a) MET-barrido, (b) EDS.

La Figura 4.13, muestra una imagen de MET de campo claro de partículas nanométricas y se pueden apreciar varios patrones de Moiré, lo que significa que se tienen partículas superpuestas rotadas de la misma naturaleza, los cuales están señaladas por las flechas. También se observa que el tamaño promedio general de partícula oscila alrededor de 10 a 30 nm para esta zona.

(b)

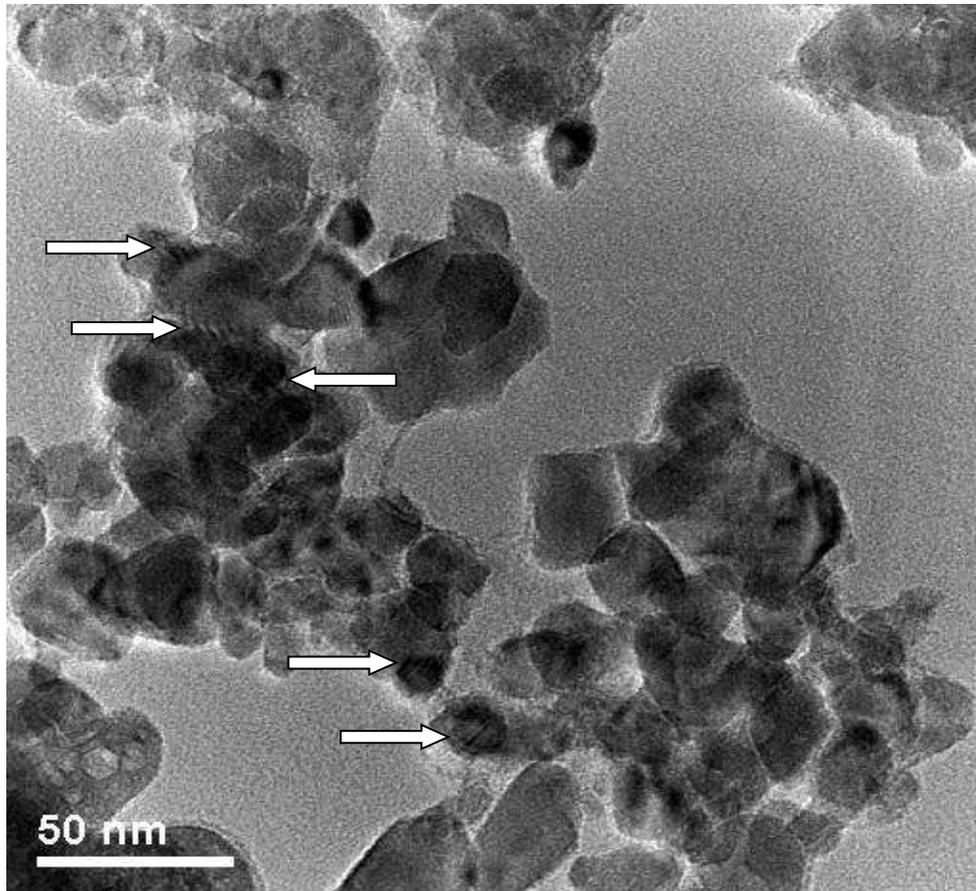


Figura 4.13. Imagen de MET de campo claro, donde se presentan patrones de Moiré.

La micrografía de la Figura 4.14, muestra una imagen de HRTEM y sus patrones de difracción obtenidos a través de la transformada de Fourier de 7YSZ. La indización de los planos fue (-101) y (101) de acuerdo a la tarjeta de difracción de RX (JCPDF: 50-1089) con un eje de zona de [0-20]. Dichos planos corresponden a la fase de zirconia t' (no transformable) y no a la fase t (transformable), ya que no se observaron planos correspondientes a otras fases, pese a que la muestra se sometió a esfuerzos mecánicos debido a la molienda por atrición y molienda mecánica para su preparación, de no ser así, se hubiesen encontrado planos correspondientes a la fase m debido a la transformación martensítica. Pueden observarse también algunas de las interfases (línea blanca punteada) de algunas partículas.

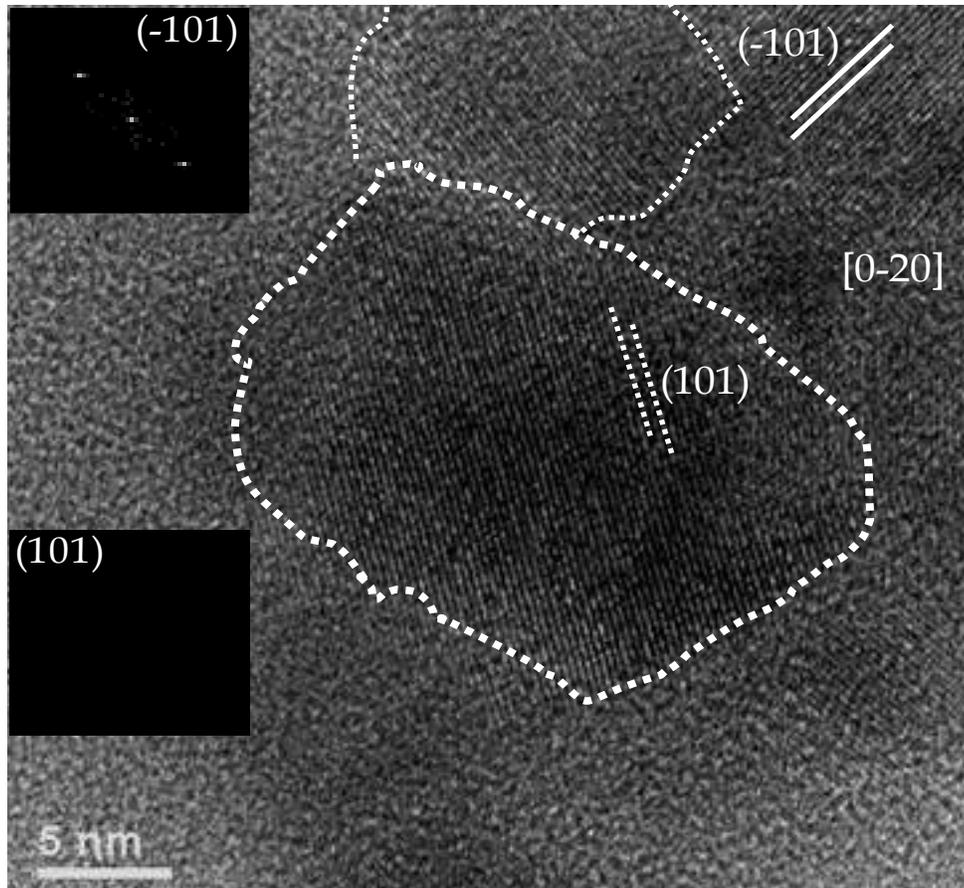


Figura 4.14. Imagen de HRTEM y patrones de difracción obtenidos de la transformada de Fourier de polvos 7YSZ calcinados a 800°C por 1 h.

Por medio de HRTEM también se analizó una muestra de polvos 7YSZ calcinados a 1300°C por 1 h y su resultado se muestra en la Figura 4.15 así sus patrones de difracción por la transformada de Fourier. Se observa claramente el efecto del tratamiento térmico ya que los patrones son más nítidos y más planos en la fase t' , como el (112), (tarjeta JCPDS: 50-1089), el cual es característico de la fase t , este plano es característico, como ya se mencionó, para distinguir de la fase c , por otro lado, no se observaron patrones correspondientes a la presencia de la fase c que es la más estable a alta temperatura, tampoco se observaron patrones correspondientes a la fase m . Es muy importante el no haber encontrado esta última fase en ninguna de las muestras a diferentes temperaturas, ya que en la preparación de la muestra para MET, como ya se mencionó, los polvos se sometieron

primeramente a molienda por atrición y después a molienda mecánica, lo que genera esfuerzos residuales inducidos por la molienda, induciendo a la transformación $t \rightarrow m$, y en el análisis de las indizaciones no se encontraron planos correspondientes a dicha fase, por lo tanto, se corroboran los resultados del análisis de DRX confirmando la retención de la fase t' .

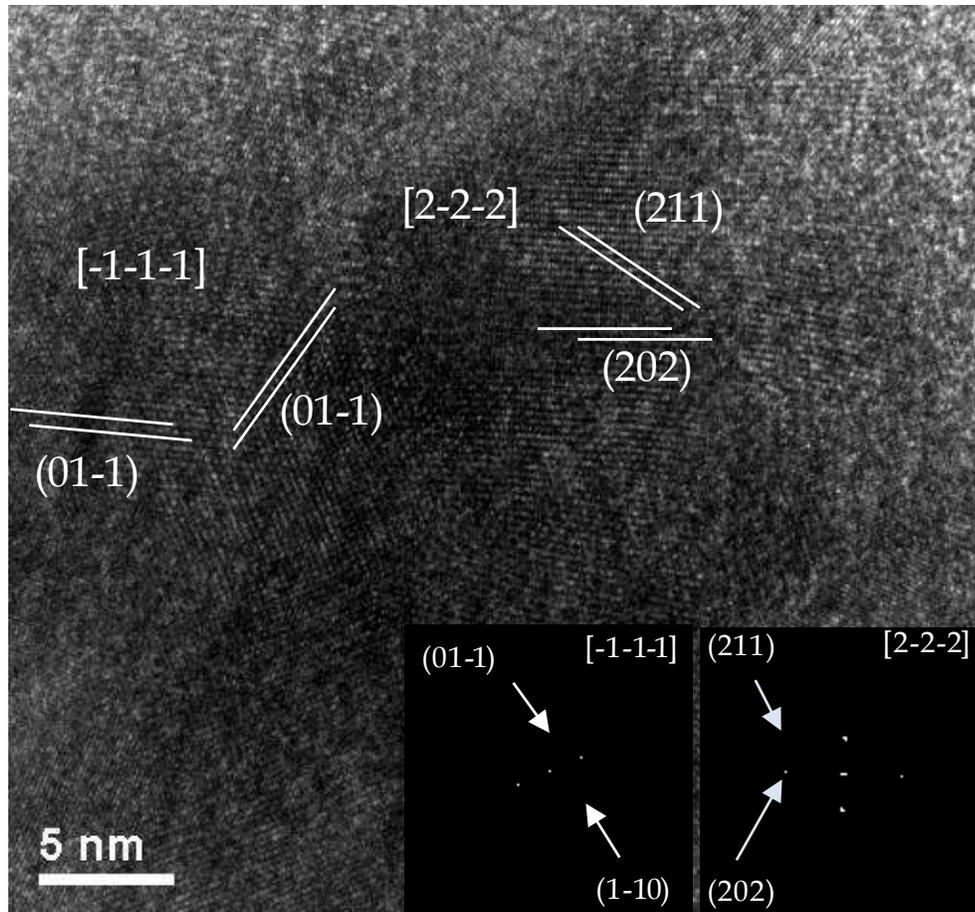


Figura 4.15. Imagen de HRTEM y patrones de difracción de polvos 7YSZ calcinados a 1300°C por 1 h y molidos por 2 h. Los insertos muestran las transformadas de Fourier correspondientes.

IV.2 Caracterización de compositos o medios de molienda alúmina-7YSZ

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los medios de molienda de α -alúmina reforzados con 7YSZ. En la Figura 4.16 se muestra una micrografía de los compositos o medios de molienda

alúmina-zirconia t' sinterizados a $1550^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. Los medios no presentan ningún acabado superficial.

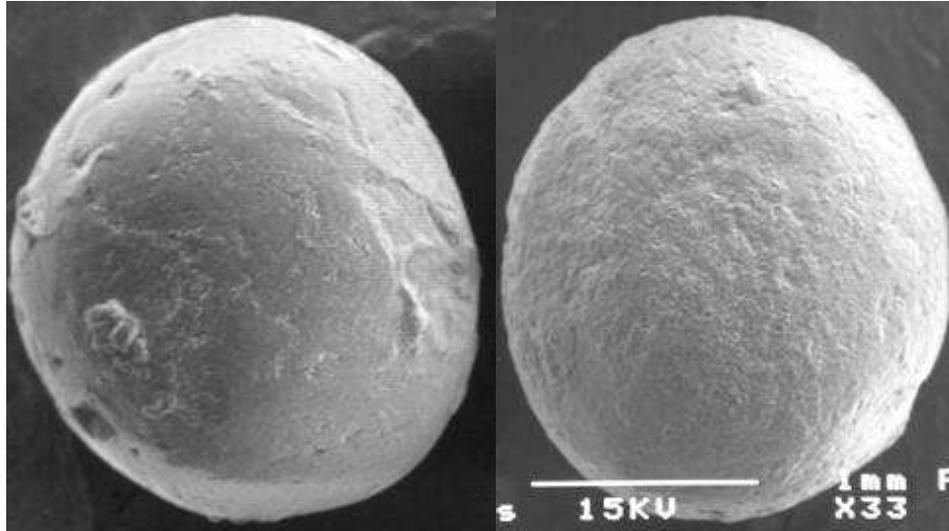


Figura 4.16 Medios de molienda alúmina-zirconia t' sinterizados a $1550^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

IV.2.1 *Análisis por DRX de medios de molienda*

A manera de referencia, en la Figura 4.17 se muestra un patrón de difracción de medios de molienda de alúmina sin refuerzo Al, a una temperatura de calcinación de 1200°C , donde se observa una indización de picos correspondientes a los planos de α -alúmina con una significativa cristalización y sin mostrar la presencia de otras fases que demuestra que, a esta temperatura existe una transformación completa a la fase α . La tarjeta utilizada para la indización fue JCPDS: 71-1127.

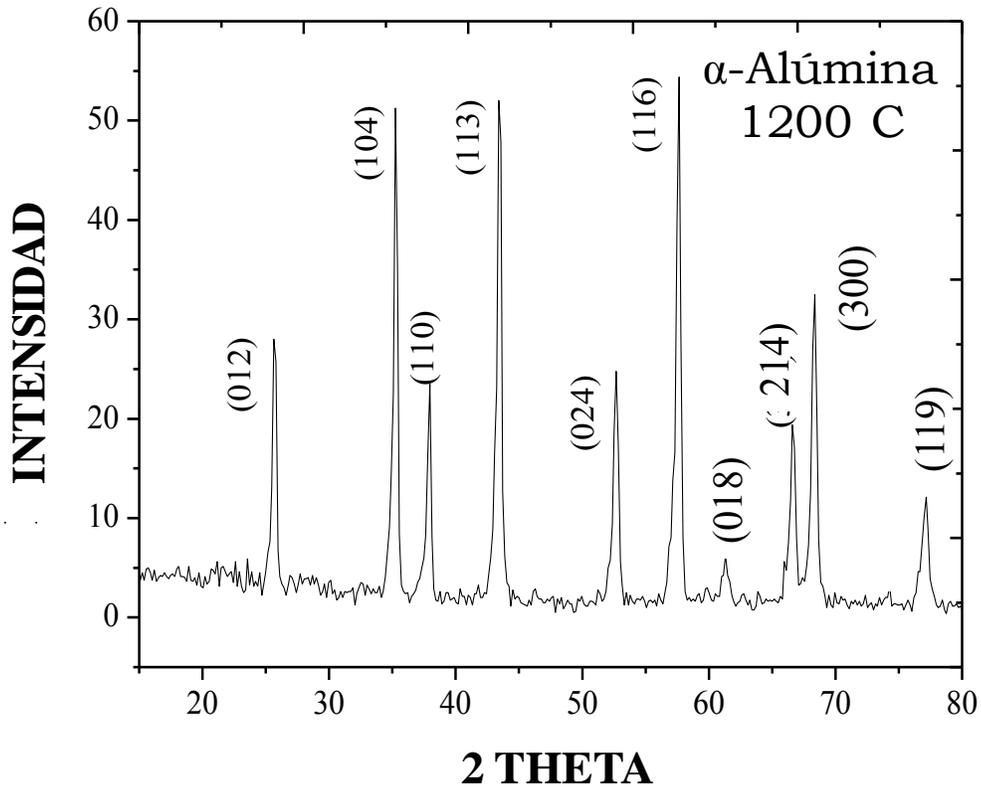


Figura 4.17. Patrón de DRX de los medios de molienda α - Al_2O_3 sin refuerzo calcinados a 1200°C .

En la Figura 4.18, se tiene el patrón de DRX de los medios de molienda con un contenido de 5 y 10% en peso de partículas 7YSZ, calcinados a diferentes temperaturas, 1000 , 1100 y 1200°C . Figuras 4.18 (a) IR5 y 4.18 (b) IR10. Para la indización de los patrones se utilizaron las tarjetas (JCPDS: 14-0534) para la fase zirconia t' , (JCPDS: 79-1559) para θ -alúmina y (JCPDS: 71-1127) para α -alúmina.

Se observa claramente la secuencia de transformación de las fases presentes. En ambas muestras a la temperatura de 1200°C se denotan los picos característicos correspondientes a la zirconia- t' ; en cuanto a la alúmina se tiene una mezcla de fases θ y α -alúmina, lo que significa que aún no ocurre la transformación completa a la fase estable α . En la muestra IR5 (Fig. 4.18 (a)) a 1200°C se observan los mismos picos correspondientes a la fase θ -

alúmina con mayor intensidad que en la muestra IR10 (Fig. 4.18 (b)). En comparación con la muestra AI, se sugiere que la adición de partículas 7YSZ en la matriz de alúmina retarda la temperatura de transformación total, $\theta \rightarrow \alpha$, ya que conforme se incrementa el contenido de fase dispersa en la matriz de alúmina se retarda aún más la temperatura de transformación.

Estos resultados están de acuerdo con otros trabajos de donde se denota que la influencia de la zirconia en la cinética de transformación-sinterización de la pseudoboehmita es notable; como la presencia de zirconia como segunda fase en los composites de alúmina-zirconia retarda la temperatura de transformación de $\theta \rightarrow \alpha$ -alúmina, por lo tanto también se retarda la temperatura de sinterización [23-25]. Sin embargo, el efecto de la zirconia en la alúmina es compensado ya que, en la síntesis de la α -alúmina aquí realizada, se lleva a cabo el sembrado con semillas de α -alúmina y, del trabajo previo de maestría [19], se obtuvo que dichas semillas aceleran esta temperatura de transformación.

En la Figura 4.19, se tiene el patrón de difracción de rayos X de la muestra IR10 calcinada a 1300°C y sólo se observan los picos característicos de la α -alúmina en su completa transformación con la presencia de los picos característicos de zirconia en fase t' con picos bien definidos y de mayor intensidad, lo que significa una alta cristalinidad y no se observaron otras fases como la monoclinica o cúbica o de algún compuesto de Al-Y-O, (no se muestra el patrón de la muestra IR5 a la misma temperatura ya que presentó el mismo comportamiento).

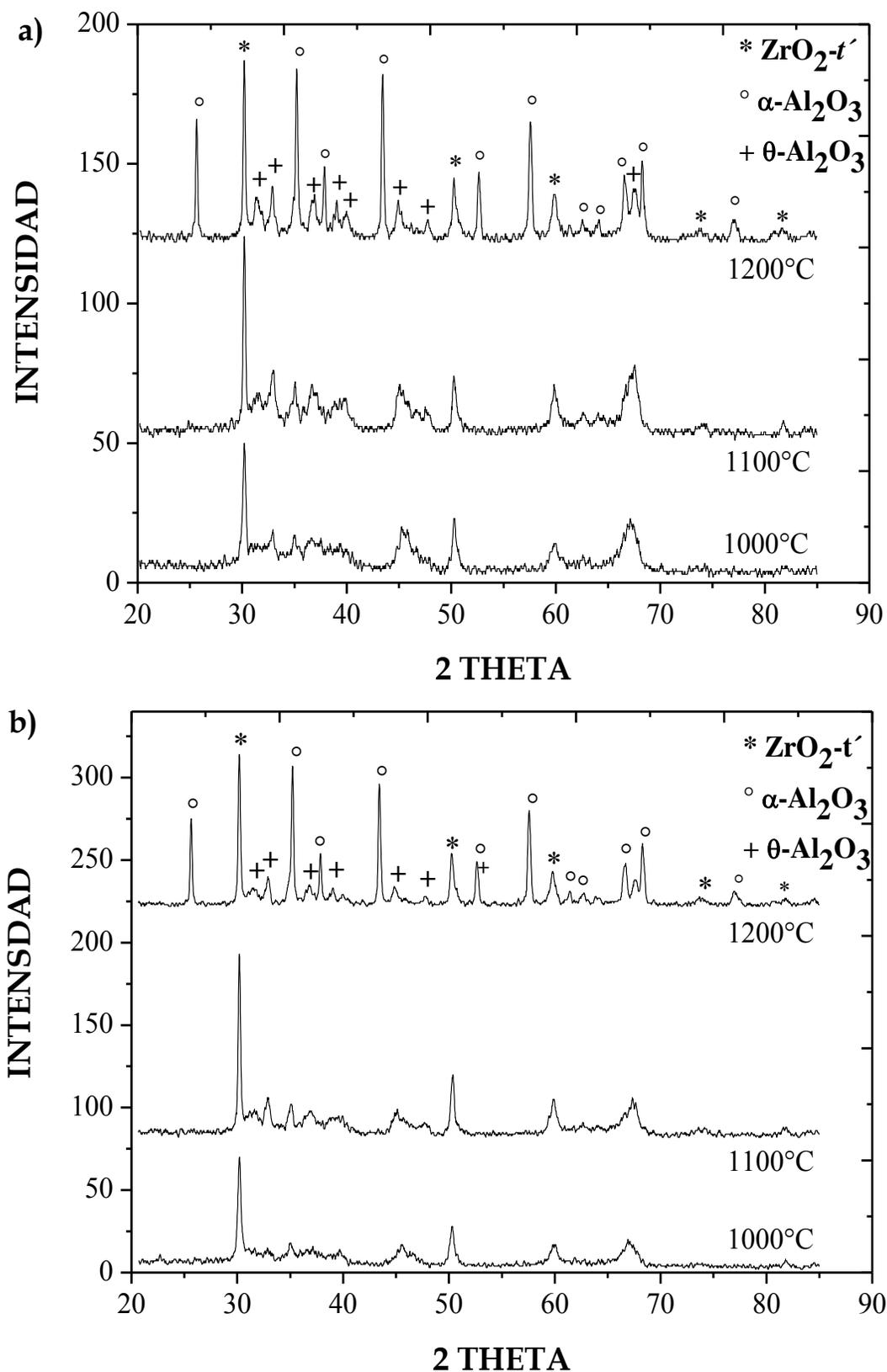


Figura 4.18. Patrón de DRX de los medios de molienda de alúmina-zirconia t' , calcinados a 800, 1000 y 1200°C, (a) IR5, (b) IR10.

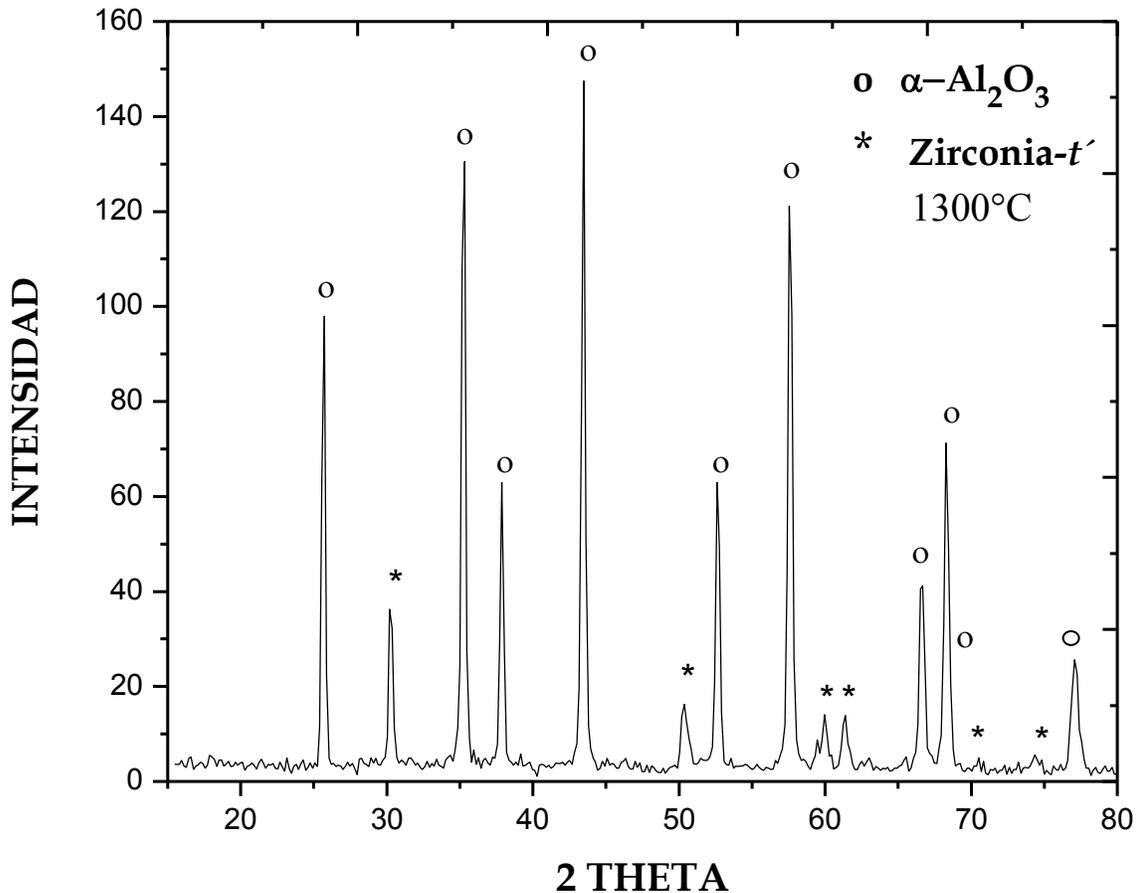


Figura 4.19. Patrón de DRX de una muestra IR10 calcinada a 1300°C

IV.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de medios de molienda

A continuación se muestran los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido de los medios de molienda alúmina-7YSZ en las dos composiciones IR5 y IR10. La Figura 4.20 muestra las micrografías obtenidas por MEB de la superficie y superficie de fractura de los medios de alúmina-7YSZ sinterizados a 1550°C por 2 h.

En la Figura 4.20 (a), se tiene la superficie de un medio IR5 y se observa una morfología y distribución de granos bastante homogénea con porosidad de tipo intergranular e intragranular y en la Figura 4.20 (b), se

observa la superficie de fractura la cual es claramente de carácter frágil y donde también existe una distribución de tamaño de grano muy homogénea del orden de varias micras y con un crecimiento de grano equiaxial, además, de que también se observa que la porosidad intragranular disminuyó permaneciendo poca porosidad intergranular.

Por otro lado, en la Figura 4.20 (c), se observa la superficie de sinterización de un medio IR10 y en la Figura 4.20 (d) la superficie de fractura del mismo medio de molienda. Se puede apreciar que hay una disminución en el tamaño de grano en comparación con la muestra anterior y una mayor distribución de tamaño ya que se tienen granos aproximadamente de dos tamaños diferentes y esto se atribuye al incremento de partículas de 7YSZ en la matriz de alúmina con lo cual se inhibe en forma significativa el crecimiento de grano de la alúmina; las partículas más pequeñas y esféricas corresponden a 7YSZ, (esto se corrobora con los resultados del mapeo químico mostrado más adelante) las cuales también se encuentran en mucho menor proporción que la α -alúmina. En cuanto a la superficie de fractura de este medio se observan granos con un crecimiento equiaxial, donde también disminuye la porosidad y se muestran dos tamaños diferentes de grano. En las micrografías de superficie de fractura de las dos muestras no se observa gran diferencia entre las dos muestras.

La Figura 4.21, muestra los resultados del análisis del mapeo químico de IR5, en el cual se observa de forma general que se tiene una buena distribución de partículas 7YSZ en la matriz de α -alúmina, corroborando que los granos más pequeños y esféricos en color azul corresponden a 7YSZ y los rojos corresponden a α -alúmina. También se muestra el resultado de EDS de la misma muestra y en la cual se corrobora que el medio de molienda está conformado únicamente por Al, Zr, Y y O (el C y Cu son elementos que aparecen como parte del medio del montaje de la muestra).

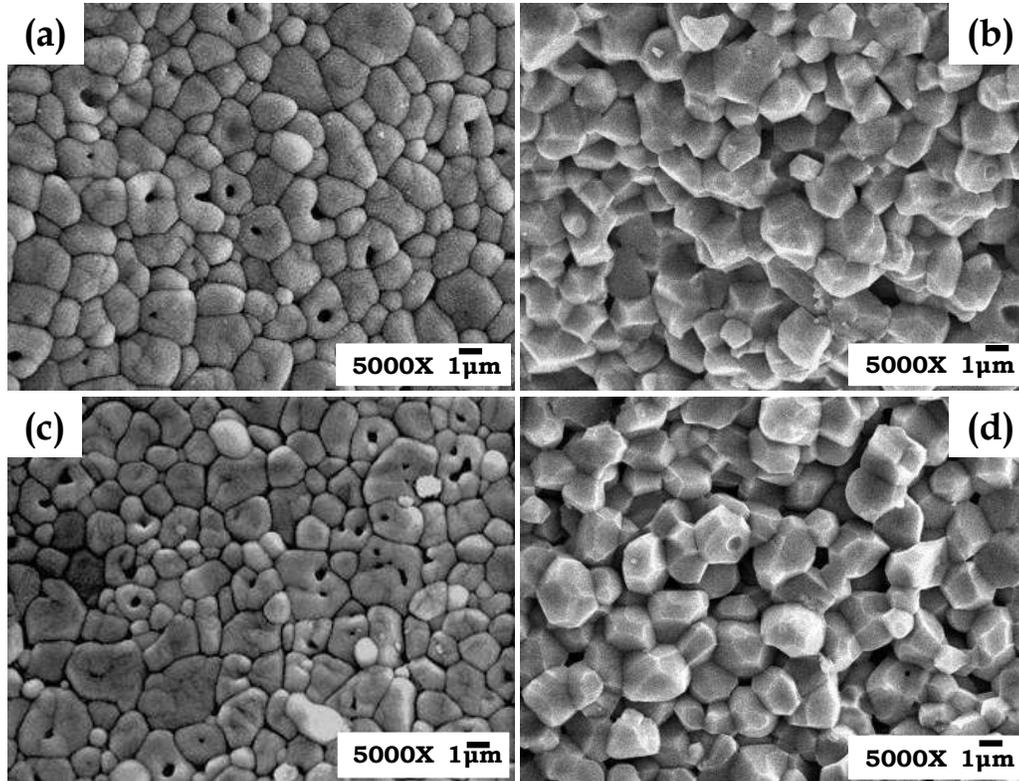


Figura 4.20. Micrografías de MEB de medios alúmina-7YSZ sinterizados a 1550°C por 2 h. (a) superficie IR5, (b) superficie de fractura IR5, (c) Superficie IR10, (d) superficie de fractura IR10.

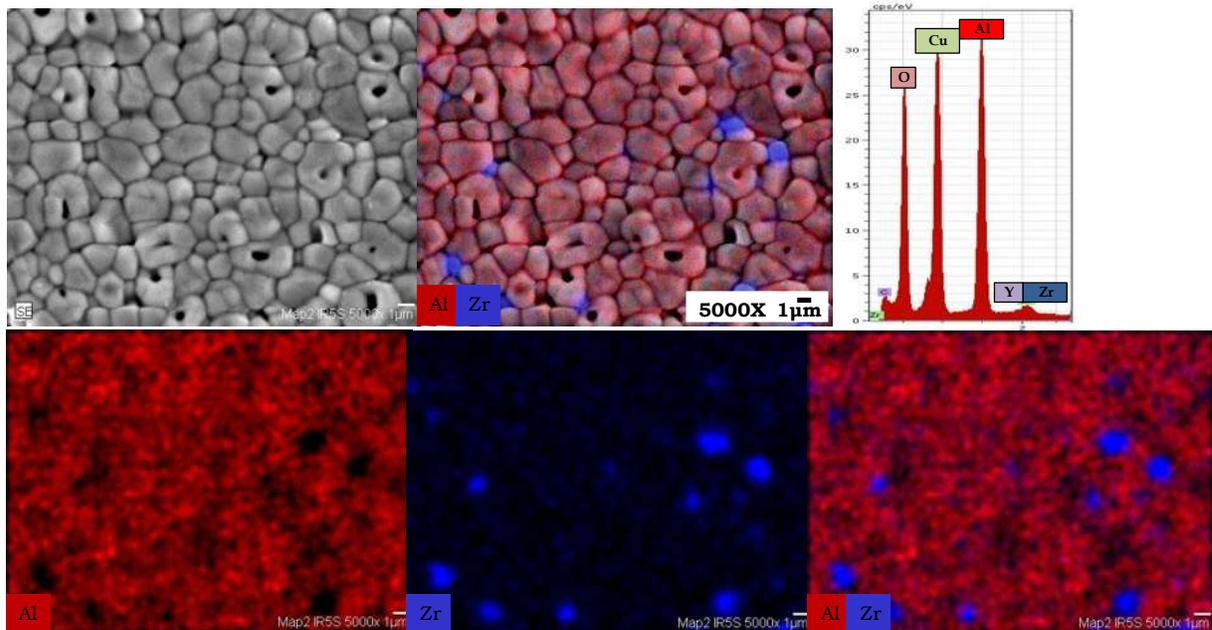


Figura 4.21. Imagen del mapeo químico del medio de molienda IR5 sinterizado a 1550°C por 2 h. Imagen del espectro de EDS del medio de molienda de IR5.

La Figura 4.22, corresponde al mapeo químico de la muestra IR10 en la cual se observa la distribución de las partículas dispersas de 7YSZ y se muestra un mayor contenido de estas partículas en la matriz de alúmina, se tiene un tamaño de grano más fino comparando con la figura 3.21, fenómeno que ya fue discutido anteriormente. Se muestra la imagen del espectro por S en el cual se observa igualmente que solo se encuentran presentes los elementos de Al, Zr, y O, mostrando una diferencia en la intensidad de los picos que es menor principalmente en el de Al, dato que es correcto ya que el contenido de alúmina decreció.

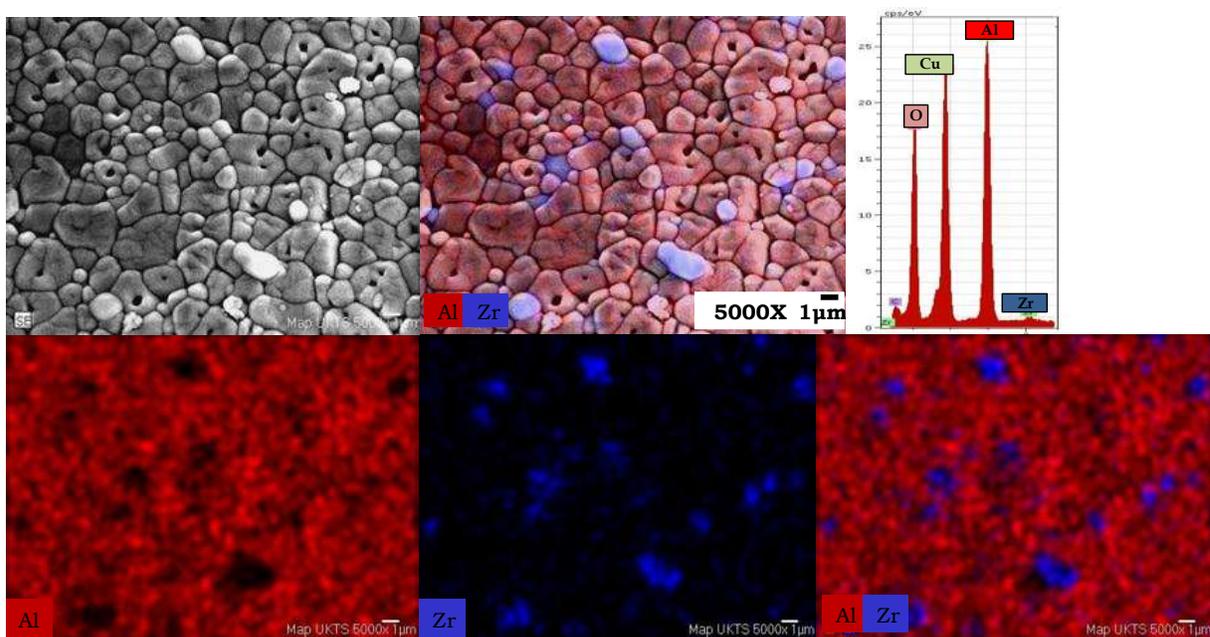


Figura 4.22. Imagen de mapeo químico del medio de molienda IR10 sinterizado a 1550°C por 2 h. Imagen del espectro de EDS del medio de molienda de IR10.

La Figura 4.23, muestra una micrografía tomada a 20000X de un mapeo realizado y se observa perfectamente la distribución de los 3 elementos componentes de la muestra Al, Zr, Y. Cabe señalar que no hay evidencia de una posible difusión de itrio en alúmina y la posible formación de diferentes compuestos. En la Figura 3.24, se muestra la imagen del mapeo realizado a la superficie de fractura de la misma muestra y se observa también la buena distribución de 7YSZ que se tiene en el medio de molienda.

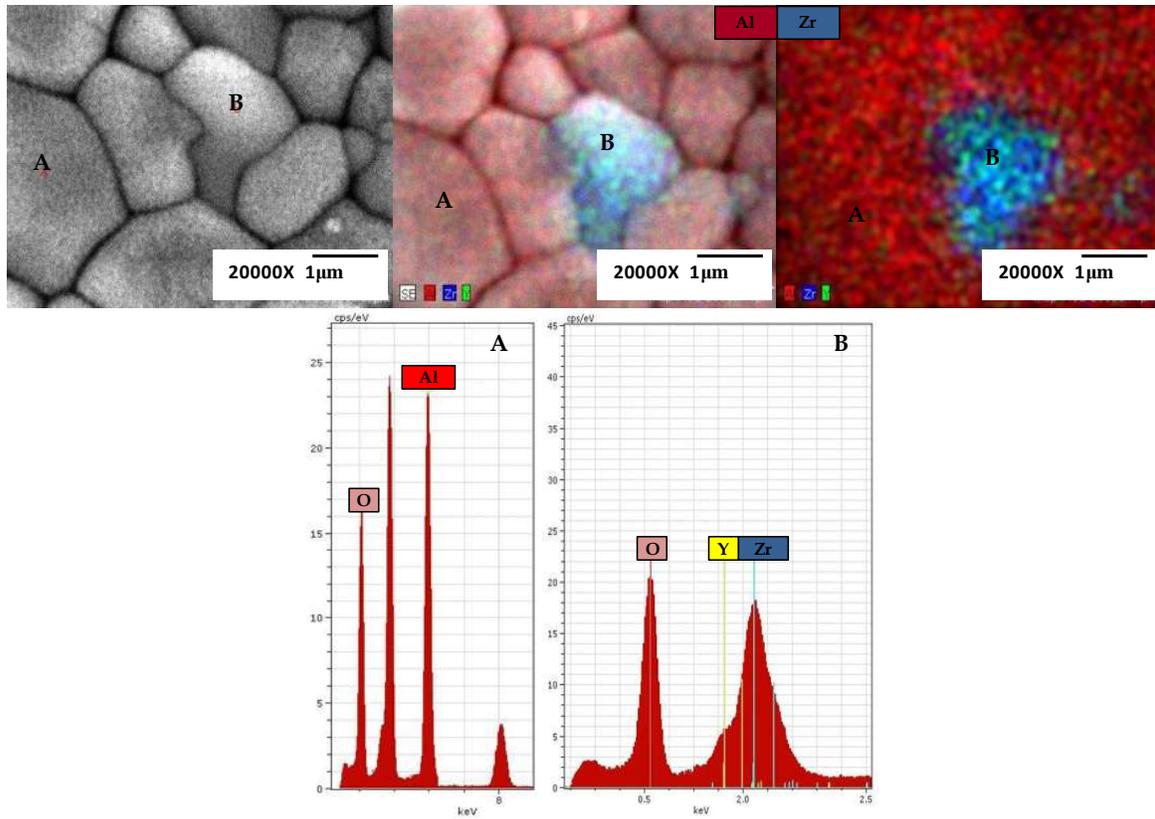


Figura 4.23. Imagen a 20000X del mapeo químico de un medio de molienda IR5 con su respectivo análisis químico por EDS.

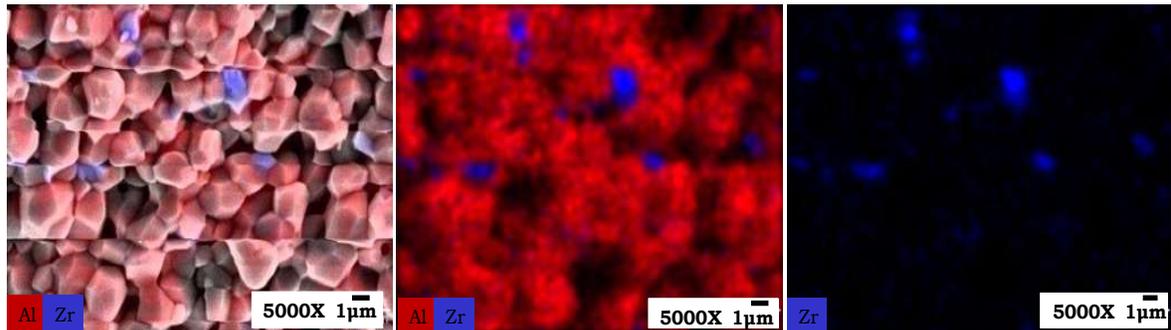


Figura 4.24. Imagen a 5000X del mapeo químico de la superficie de fractura del medio de molienda IR5.

IV.2.3 Morfología y tamaño de grano de medios de molienda

Para la obtención de estas micrografías todas las muestras fueron tratadas térmicamente para observar su morfología y revelar su microestructura mediante la visualización de los límites de grano.

En la Figura 4.25 (a), se muestra una micrografía de un medio de molienda Al donde se observa un tamaño de grano excesivamente grande y en forma de plaquetas que es característico de la alúmina, el tamaño promedio de grano es de $22\pm 10\ \mu\text{m}$ (Tabla IV.3), también puede apreciarse la presencia de porosidad inter e intragranular.

La Figura 4.25 (b), corresponde a una muestra IR5 en la cual se observa una apreciable reducción en el tamaño de grano y un ligero incremento en la porosidad inter e intragranular la cual se ve reflejada en la densidad aparente de los medios como se verá a continuación, este efecto puede estar relacionado con que las partículas de zirconia inhiben el crecimiento de grano de la alúmina, aunque el contenido de 7YSZ es relativamente poco, el tamaño promedio de partícula fue de $7.6\pm 4\ \mu\text{m}$ (Tabla IV.3).

La Figura 4.25 (c), corresponde a una muestra IR10 donde se observa un considerable refinamiento de grano, una microestructura más fina con un crecimiento de grano de alúmina normal y una distribución de tamaño y una morfología más homogéneos de granos de alúmina, sin embargo, se tiene la presencia de porosidad intergranular.

En un principio esta porosidad intergranular parece inhibir el crecimiento de grano anormal, lo cual es beneficioso para el material, sin embargo, este efecto es debido al mayor porcentaje de 7YSZ en la matriz alúmina, ya que como se mencionó, éste retarda la velocidad de sinterización y densificación del material por lo que, a dicha temperatura, aún no se alcanza una sinterización y densificación total; el tamaño de grano promedio para estas muestras fue de $6\pm 2\ \mu\text{m}$ (Tabla IV.3).

También es muy distinguible que los granos un poco más pequeños ($\pm 1\ \mu\text{m}$) y esféricos corresponden a los granos de zirconia, ya demostrado con

anterioridad, y pueden observarse con mayor claridad en la imagen de la Figura 4.26 a diferentes magnificaciones, que corresponde a la superficie de un medio sin pulido ni tratamiento térmico. Sin embargo, algunos granos también podrían tratarse de alúmina. Se observa como los granos de zirconia permanecen en la superficie de manera aislada entre los granos y a sus fronteras.

Tabla IV.3. Tamaño promedio de grano

Medio de Molienda	Tamaño promedio de grano (μm)
AI	22 ± 10
IR5	7.6 ± 4
IR10	6 ± 2

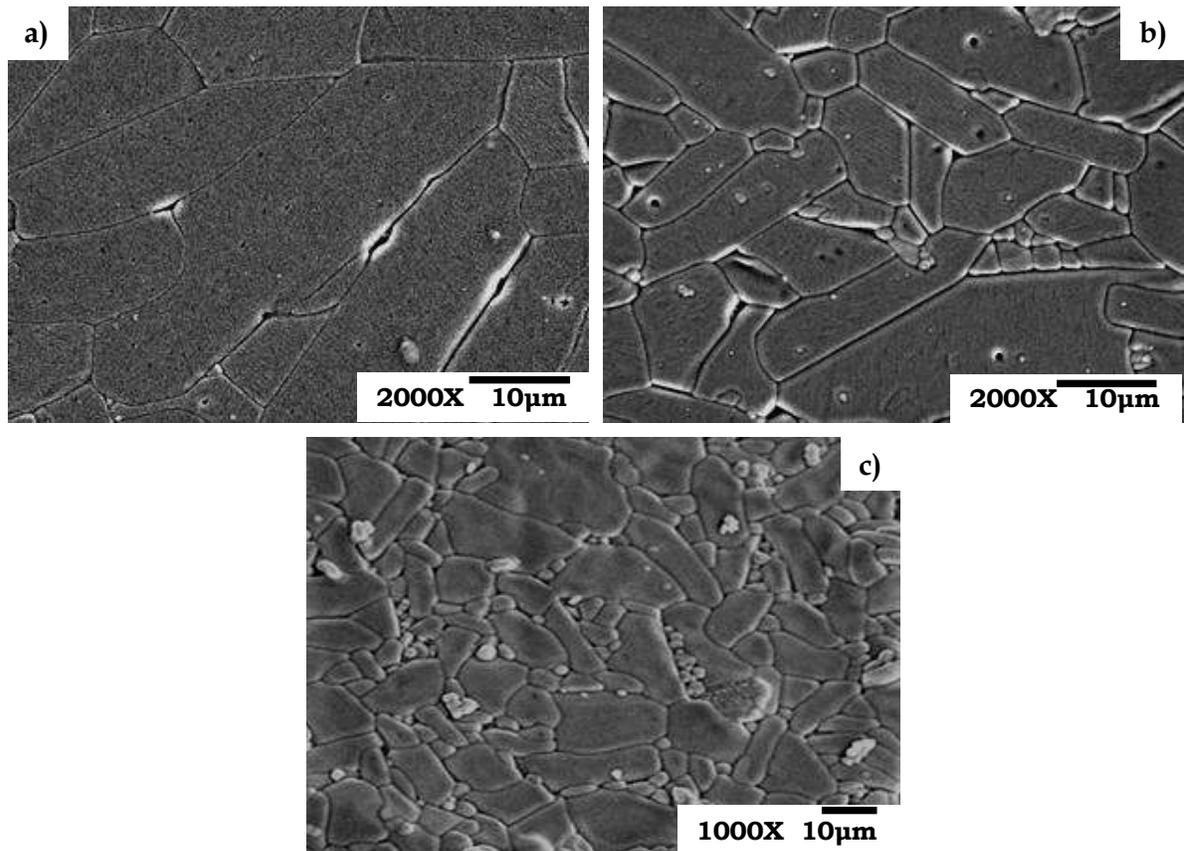


Figura 4.25. Micrografías obtenidas por MEB de la superficie de medios de molienda tratados térmicamente, a) AI, b) IR5, c) IR10.

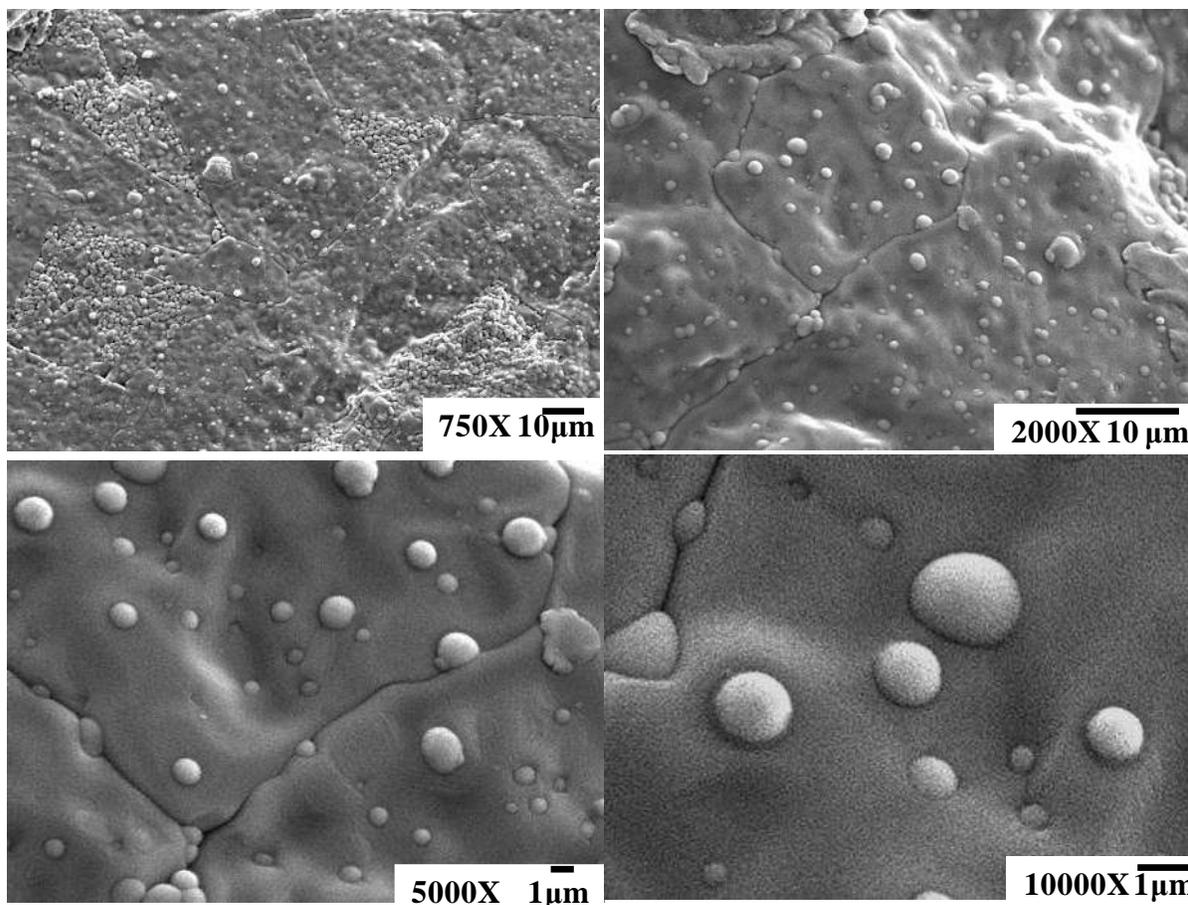


Figura 4.26. Micrografías obtenidas por MEB a diferentes magnificaciones de granos de zirconia aislados en la superficie de un medio de molienda.

IV.2.4 Densidad de sinterización de medios de molienda

En cuanto a las propiedades físicas, ya es establecido que la densidad teórica de la alúmina es 3.98 g/cm^3 . La densidad teórica de los composites IR5 e IR10 es de 4.057 y 4.133 g/cm^3 , respectivamente, se muestran en la Tabla IV.4. La densidad aparente del medio AI como referencia fue relativamente baja (3.75 g/cm^3) comparada con la densidad teórica de la alúmina y esto se relaciona a la ruta de procesamiento sol-gel utilizada. Comparando AI con la muestra IR5, la densidad aparente se incrementó considerablemente a 3.82 g/cm^3 , sin embargo, este valor es bajo en cuanto a su densidad teórica que fue de 4.057 g/cm^3 . Con respecto a la muestra IR10 mostró una densidad teórica de 4.133 g/cm^3 y se obtuvo una densidad aparente de 3.77 g/cm^3 la

cual presentó un decremento considerable, mismo efecto si se compara con AI.

Tabla IV.4. Densidad teórica y densidad aparente

Medios de molienda	Densidad Teórica (g/cm³)	Densidad aparente (g/cm³)
AI	3.98	3.75
IR5	4.057	3.82
IR10	4.133	3.77
AIZV	4.128	3.74

Se ha determinado que la microestructura del material presenta una cantidad considerable de porosidad debido ya sea al método de procesamiento, el cual carece de un método de compactación físico, ó bien a la respuesta del reforzamiento con partículas de 7YSZ, ya que al adicionar éstas a la matriz de alúmina reducen la velocidad de transformación de las alúminas de transición para la transformación final a α -alúmina y, por consiguiente, afectan la velocidad de sinterización final. Derivado de ello, la temperatura y tiempo de sinterización que inicialmente se habían establecido como una variable constante de 1550°C/2h se incrementó en tiempo y temperatura, manejando entonces: 1550°C/4h y 1600°C/2h para observar el efecto en el producto final. Las muestras elegidas para su posterior caracterización fueron las de IR10 ya que debido al mayor incremento de 7YSZ en la matriz de alúmina y a mayor temperatura se obtuvo un menor tamaño de grano con una mejor distribución de tamaño y una mayor densidad y esto es de mayor beneficio para las propiedades mecánicas del producto final.

IV.2.5 Análisis microestructural superficial en función del tiempo y temperatura de sinterización

En la Figura 4.27, se muestra la secuencia del crecimiento de grano en función del incremento en el tiempo y temperatura de sinterización en la

superficie de los medios esféricos IR10. Figura 4.27 (a) 1550°C/2h, (b) 1550°C/4h y (c) 1600°C/2h. A 1550°C/2h, se observó una microestructura con un crecimiento de grano de alúmina normal con una distribución de tamaño de tipo monomodal del orden de $1\mu\text{m}$ con una morfología homogénea de granos de alúmina, además se observó también la presencia de porosidad intergranular (Fig. 4.27 (a)). Con el incremento en el tiempo de permanencia de la temperatura de sinterización a 4h, (Fig. 4.27 (b)), comienza el inicio del crecimiento de grano anormal con tamaños alrededor de $7.7\pm 1\mu\text{m}$, debido a la coalescencia de granos pequeños. Esto es debido a que la sinterización induce una contracción dimensional en la muestra en función del tiempo, en beneficio del incremento de las uniones entre granos y de la disminución del tamaño del poro, además la interacción de poros con fronteras se cree que dan lugar a la microestructura fina y su persistencia a alta temperatura; las inclusiones, (en este caso las partículas de 7YSZ) pueden actuar como poros y viceversa con la diferencia que las partículas no desaparecen a altas temperaturas mientras que los poros si, y además que son las responsables de la interacción con las fronteras de grano; bajo estas condiciones la fuerza ejercida poro-frontera es insignificante comparada con la fuerza de dragado ejercida por las partículas, y la inhibición del crecimiento de grano puede ser aplicable reemplazando partículas por poros. Con el incremento en la temperatura de sinterización a 1600°C/2h, (Fig. 4.27 (c)), causó que algo de los poros dragara o colapsara y la fuerza de dragado ejercida por las partículas se volviera nula permitiendo que los granos crecieran rápidamente en ausencia de las interacciones poro-frontera presentando una fuerte dependencia del crecimiento de grano anormal con el incremento de la temperatura. En estos medios de molienda se observó una morfología de grano de tipo bimodal, algunas regiones presentaron crecimiento de grano anormal; también se observaron granos completamente esféricos que corresponden a la fase zirconia t' con un diámetro promedio de $0.9\pm 0.3\mu\text{m}$ y se encuentran de modo intragranular en la matriz de alúmina y también distribuidos en las fronteras de grano; en el proceso de sinterización ocurre

al mismo tiempo el crecimiento de grano y la densificación, así que todos los poros intergranulares son removidos a través de la difusión de las fronteras de grano y unos pocos granos comienzan a crecer rápidamente consumiendo granos más pequeños de la matriz hasta llegar a ser extensivamente grandes.

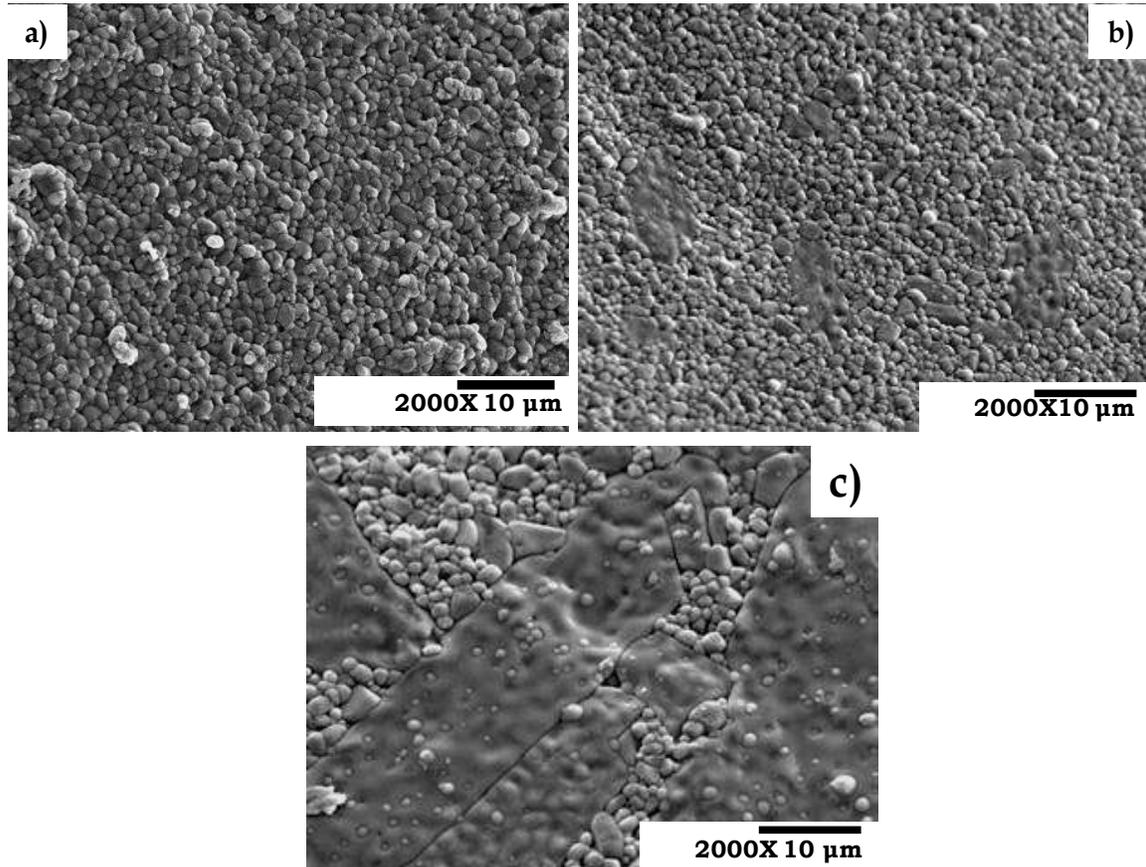


Figura 4.27. Superficie de los medios IR10: (a) 1550°C/2h, (b) 1550°C/4h, (c) 1600°C/2h.

IV.2.6 *Análisis microestructural de superficial de fractura*

La Figura 4.28, muestra las micrografías de la superficie de fractura de IR10 a las diferentes temperaturas y tiempos de sinterización. En la Figura 4.28 (a), a la temperatura de 1550°C/2 h, se observan rasgos característicos de una fractura frágil con granos equiaxiales de tamaño homogéneo entre 2-3 μm y algunos granos clivados (marcado con flechas punteada), se observó la

presencia de fractura intergranular (marcado con flechas) así como porosidad intergranular y algo de porosidad cerrada. A la temperatura de $1550^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, Figura 4.28 (b), se observa una microestructura con una morfología de tipo bimodal, granos anormales que son altamente alargados y con fronteras de grano que son en su mayoría facetadas y se correlacionan a la superficie del aglomerado con un crecimiento evidentemente hacia el interior del aglomerado, mostrando claramente el hábito de crecimiento cristalino de la alúmina; las regiones que presentan granos normales continúan siendo consumidas por los granos anormales, estas regiones llegan a desaparecer completamente después incrementar la temperatura a 1600°C con 2h de permanencia, con fronteras de grano interconectadas como se observa en la Figura 4.28 (c).

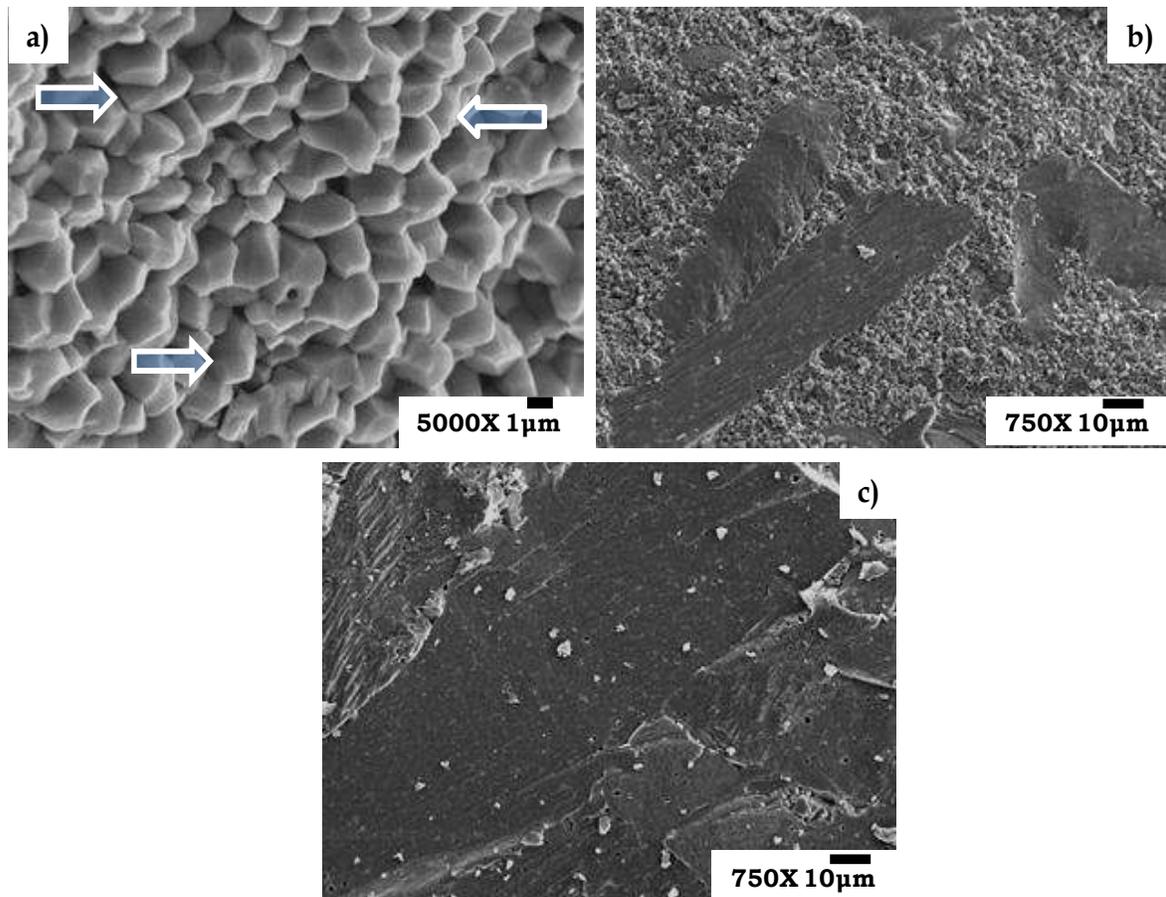


Figura 4.28. Superficie de fractura de los medios IR10, (a) $1550^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, (b) $1550^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, (c) $1600^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

IV.2.7 Análisis microestructural superficial en función del tiempo y temperatura de sinterización de compositos AlZV

Las siguientes micrografías, muestran la secuencia del crecimiento de grano en función de la temperatura de sinterización de los medios obtenidos por la ruta alterna AlZV, 1550°C/2h, 1550°C/4h y 1600°C/2h.

En la Figura 4.29 (a), a la temperatura de 1550°C/2h, se observó una microestructura de granos de alúmina con formas semiesféricas del orden de 1 a 2 μm , además se presentó una porosidad de tipo intergranular e intragranular; lo que sugiere que el reforzamiento con partículas de zirconia sin calcinar aceleran la velocidad de sinterización a esta temperatura debido probablemente a los contenidos de agua y/o impurezas (residuos de la síntesis) contenidas aún en las partículas de 7YSZ derivado en una mayor dispersabilidad de las partículas en la matriz, basándose en el control del desarrollo microestructural del cerámico; por otro lado, la microestructura y la densidad aparente de 3.74 g/cm³ (Tabla IV.4) de estos aglomerados, sugiere que la sinterización aún se encuentra en su etapa intermedia, la formación de cuellos y su crecimiento aún está en proceso. Con el incremento en el tiempo de permanencia de la temperatura a 4h, Figura 4.29 (b), se observa que se disparó intensamente el crecimiento de grano anormal de los granos de alúmina creciendo a expensas de los más pequeños, la porosidad intragranular decreció grandemente trayendo consigo una aceleración en el dragado de los poros, los poros desconectados tienden a aislarse por el proceso de absorción de los pequeños por los grandes; incrementó la velocidad de redondeo y su desconexión de la red de poros en una función directa y exponencial con la temperatura de sinterización, es decir, quedando atrapados dentro del grano. Sugiriendo entonces que dicho fenómeno fue igual al de los medios IR10, sin embargo, aquí ocurrió con mayor velocidad derivado de la mayor dispersabilidad de las partículas de 7YSZ originada por la ausencia de calcinación.

En los medios sinterizados a $1600^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, se observó una microestructura igual a esos aglomerados de IR10 (sinterizados a la misma temperatura), con la diferencia que se observó un crecimiento de grano anormal mucho más homogéneo, Figura 4.29 (c).

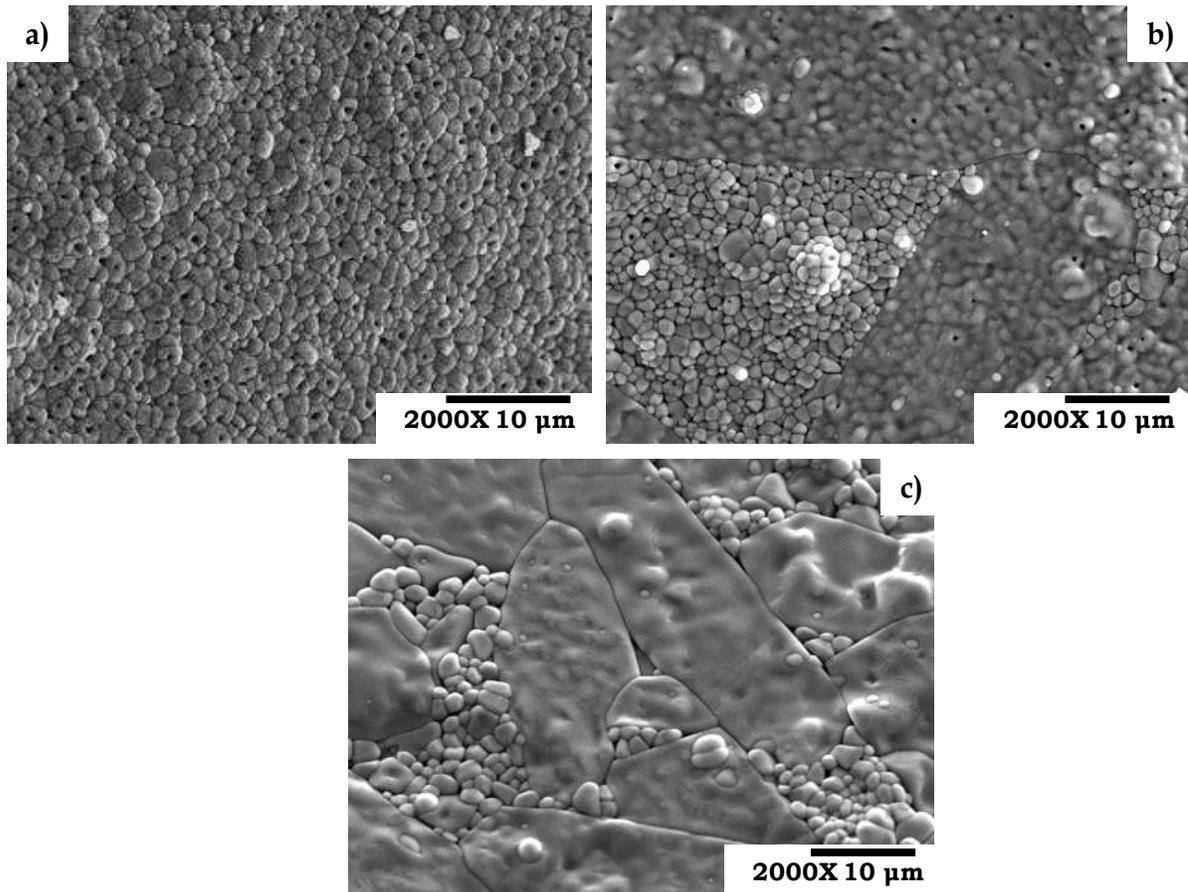


Figura 4.29. Superficie de sinterización de los medios AlZV. (a) $1550^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, (b) $1550^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ y (c) $1600^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

IV.2.8 *Análisis microestructural de superficie de fractura de AlZV*

La Figura 4.30 (a), muestra la superficie de fractura de los medios AlZV sinterizados a $1550^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, y al igual que en los medios IR10 a la misma temperatura, se mostraron rasgos característicos de una fractura frágil con granos equiaxiales de tamaños alrededor de $1\mu\text{m}$ donde también se

observaron algunos granos clivados (marcado con flechas negras) y la presencia de fractura intergranular (marcado con flechas blancas) y adicionalmente, zonas donde comienzan a crecer los granos de alúmina; se observó un porcentaje mayor tanto en la porosidad intergranular como en la porosidad cerrada, fenómeno discutido arriba.

Con el incremento en el tiempo de la temperatura de sinterización 1550°C/4h, contrariamente a los medios IR10, sinterizados a la misma temperatura, se observa ya un total de crecimiento de grano anormal donde desaparecen por completo las zonas de crecimiento de grano normal.

Este fenómeno no se observó en los medios IR10 hasta que se incrementó la temperatura de sinterización a 1600°C/2h, por lo que en los medios AlZV se aceleró la cinética de sinterización. Por consiguiente, no se observó algún cambio significativo en la superficie de fractura a esa temperatura entre las dos muestras. Entre los medios AlZV sinterizados a 1550°C/4h y 1600°C/2h, Figura 4.30 (b) y (c), se observa una microestructura similar con un tamaño de grano de tipo monomodal excesivamente grandes debido al mayor tiempo de permanencia y/o incremento en la temperatura de sinterización.

Por lo tanto, puede determinarse que la adición de partículas de 7YSZ dentro de la matriz de alúmina inhibió el crecimiento de grano anormal de esta, solo hasta una temperatura de sinterización de “1550°C/2h”. El diámetro promedio de poro en los aglomerados IR10 y AlZV sinterizados a 1550°C/4h fue de $0.3 \pm 0.05 \mu\text{m}$, mientras que para los sinterizados a 1600°C/2h disminuyó a $0.2 \pm 0.09 \mu\text{m}$. Por lo que, con un incremento en el tiempo de permanencia o incremento en la temperatura de sinterización la adición de partículas en la matriz de alúmina no inhibe el crecimiento de grano anormal que ésta presenta.

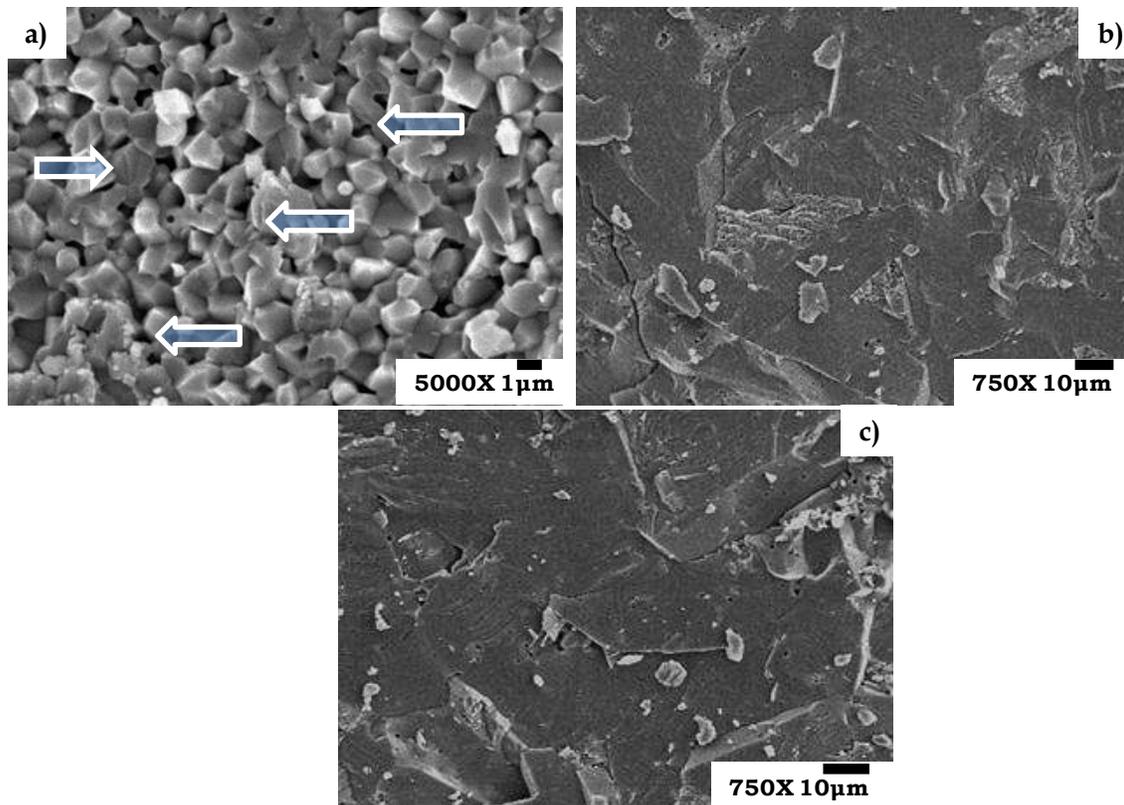


Figura 4.30. Superficie de fractura de los medios AlZV. (a) 1550°C/2h, (b) 1550°C/4h y (c) 1600°C/2h.

IV.3 Análisis fractográfico de compositos alúmina-zirconia t'

Las superficies de fractura de los medios de molienda presentan varios rasgos característicos interesantes como regiones de fractura intragranular e intergranular, regiones de macroagrietamiento y microagrietamiento, zonas de fractura por clivaje y/o deformación plástica en los granos de alúmina. Los detalles del proceso de fractura se discutirán solamente en los medios sinterizados a 1600°C/2h (Figura 4.31) y 1550°C/4h (Figura 4.32).

En las micrografías mostradas en las Figuras 4.31 y 4.32, que corresponden a IR10 sinterizadas a 1600°C/2h y 1550°C/4h, respectivamente, se observan pequeñas zonas donde existen varias capas dentro de un solo grano que parecen estar entrelazadas y clivadas a lo largo de los planos orientados. Estas zonas de placas entrelazadas son sitios

propensos para actuar como zonas de concentración de esfuerzos donde pudo haber nucleado el daño o las grietas debido a los esfuerzos de corte, y el crecimiento de falla ocurrió espontáneamente propagando el daño fuera del plano. En la Figura 4.31 (b), se observa la formación de bandas de deformación/deslizamiento intragranular (indicado con flechas BD) y además zonas de clivaje escalonado intragranular (indicado con flechas CA), además se observó un desprendimiento de varios granos próximos debido a la propagación masiva de grietas por la alta fragilidad del material, lo que podría dirigirse a la subsecuente fragmentación de la alúmina. En la micrografía a mayores magnificaciones Fig. 4.31 (a), se observa la región localizada de micro-clivaje con placas clivadas del orden de $0.15 \mu\text{m}$ de espesor. Esto sugiere que el inicio de la falla se encuentra a niveles sub-micrométricos dentro de un solo grano [104].

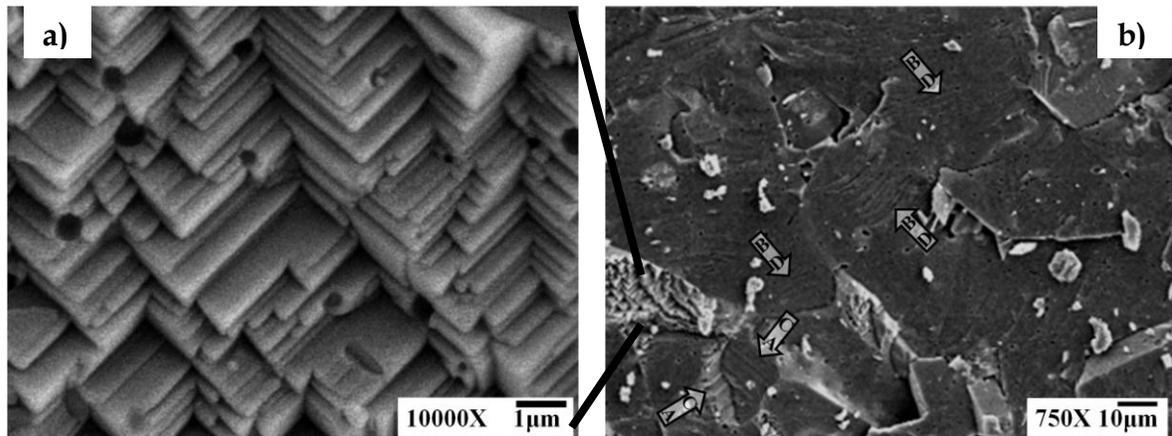


Figura 4.31. Micrografías de la superficie de fractura de un medio IR10 sinterizado a $1600^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. (a) zona dañada, (b) magnificación 10000X.

La micrografía de la Figura 4.32 (a), corresponde a un medio sinterizado a $1550^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, se observan zonas de fractura intragranular (flechas FA) y zonas de micro-fractura intergranular (flechas FE), así como microgrietamiento y macrogrietamiento en múltiples localizaciones en las fronteras de grano (flechas MA). Dentro de un solo grano se observan zonas de microfractura/microclivaje escalonado (flechas FC) y además de esto se

observó la formación de varias regiones de bandas de deslizamiento inducidas por corte (indicado por flechas BC). Y como puede observarse también en esta muestra, existe una región localizada de micro-clivaje con placas clivadas como zona del daño mostrado en la micrografía a alta magnificación, Fig. 4.32 (b).

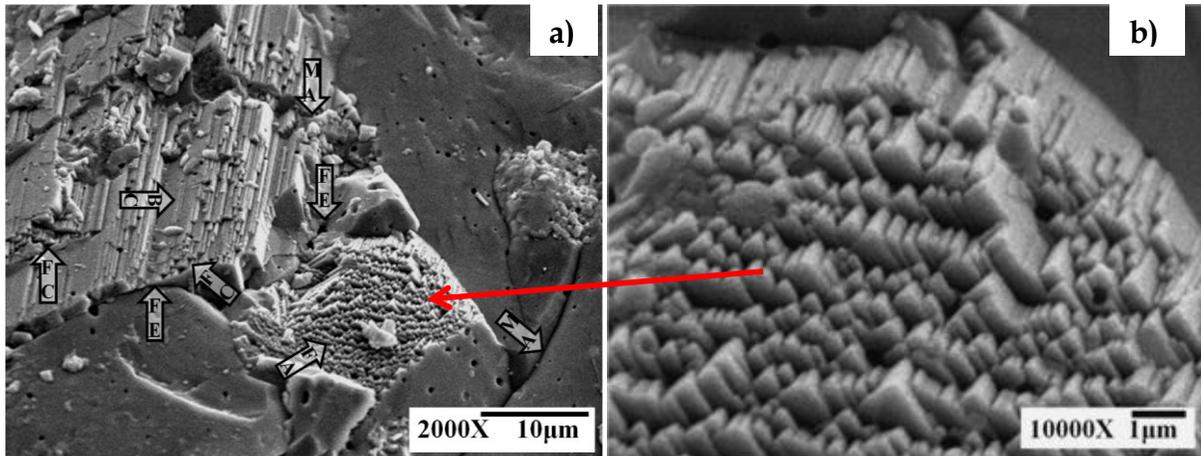


Figura 4.32. Micrografías de la superficie de fractura de un medio AlZV sinterizado a 1550°C/4h, (a) zona de daño, (b) magnificación 10000X.

En un cerámico sinterizado, sometido a carga cuasi-estática o dinámica, las microgrietas pueden nuclear debido a heterogeneidades en el material como inclusiones o partículas de reforzamiento o defectos como microgrietas o poros dentro del compacto. Algunas investigaciones [109,119,120] determinaron que la forma predominante del daño inducido durante la falla bajo carga dinámica o impacto, fue la nucleación y crecimiento y la interacción de microgrietas. También se ha modelado la falla de impacto en materiales frágiles y se han establecido mecanismos de daño por compresión, donde se sugiere que la tensión a las puntas de fallas pre-existentes nuclea bandas de grietas y crecen con el incremento de compresión y finalmente vienen paralelas a la dirección de máxima compresión [112,113]. Sin embargo, de acuerdo con la literatura, y basándose en los resultados experimentales se sugiere que la presencia de un componente de esfuerzos de corte es lo que

participa activamente en el comienzo de la falla y propagación, resultando en el daño inducido por esfuerzo de corte y destacando que su origen se encuentra dentro del régimen sub-micrométrico de microestructura de un solo grano. Por otro lado, en cuanto a los granos de 7YSZ, se pueden apreciar en la superficie de fractura de la muestra sinterizada a 1600°C/2h de la Figura 4.33, en la cual se muestra con su respectivo mapeo químico. Se observan granos esféricos (color rojo) los cuales sobresalen de la superficie correspondiente a alúmina (color verde), estos granos corresponden a 7YSZ y se observa una distribución bastante homogénea dentro de la matriz. Además, nuevamente se observan micro-placas entrelazadas y clivadas en dirección del crecimiento del grano y zonas de microagrietamiento.

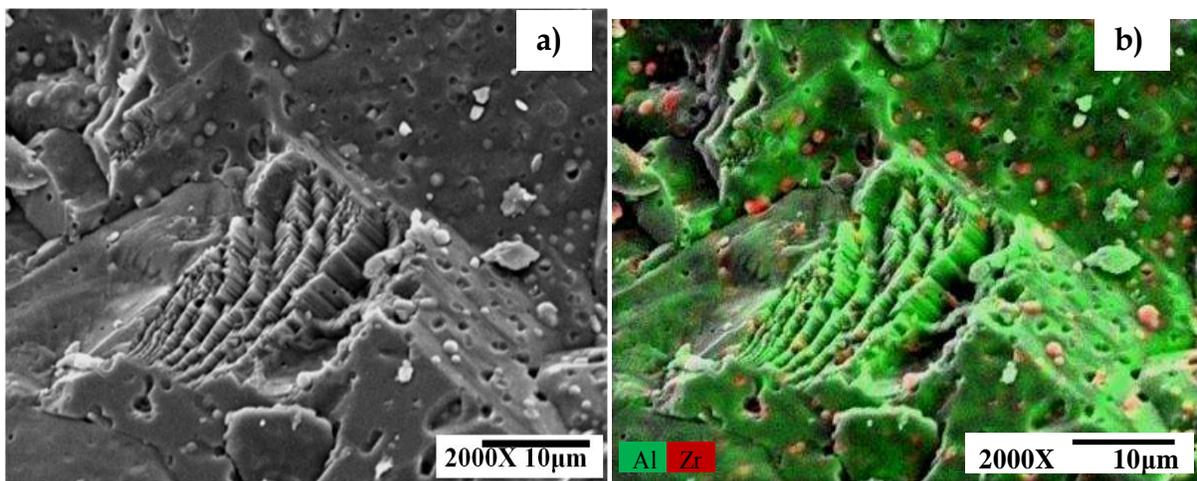


Figura 4.33. (a) Micrografía de la superficie de fractura de un medio sinterizado a 1600°C/2h. (b) mapeo químico realizado en la misma zona.

La Figura 4.34, presenta otra región de la muestra anterior a una mayor magnificación y con su respectivo mapeo químico en la región del conformado de placas clivadas y, se observa una especie de huecos o huellas remanentes con un tamaño aproximadamente de $\sim 1.5 \mu\text{m}$ en la superficie plana, esto corresponde al desprendimiento completo de los granos de 7YSZ de la matriz al ser fracturada, dejando esa huella en la superficie de fractura del material e incluso se observa también dentro de las placas clivadas.

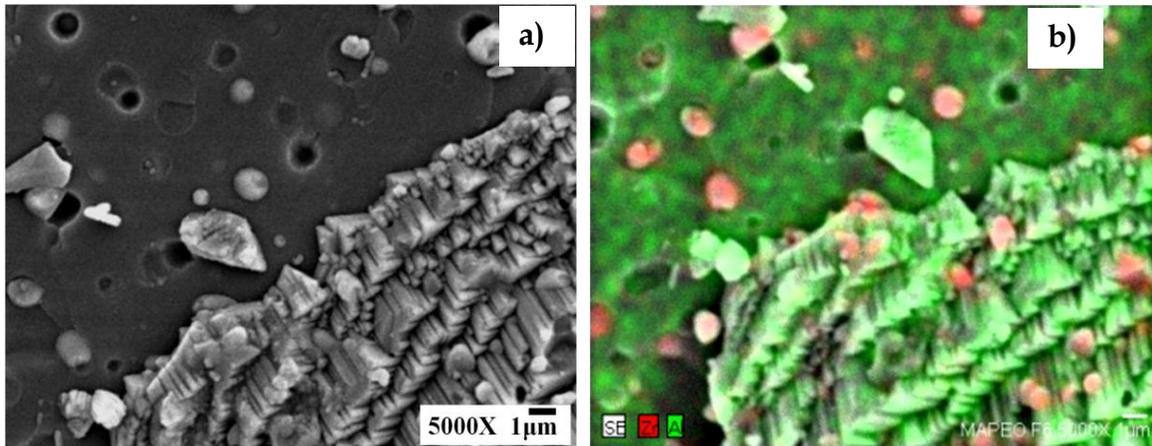


Figura 4.34. (a) Micrografía de la superficie de fractura de un medio IR10 sinterizado a 1600°C/2h, (b) mapeo químico realizado en la misma zona.

Más claramente, en la micrografía de la Figura 4.35, la superficie de fractura de otra zona de fractura de la muestra, se aprecian esas huellas remanentes y, por otro lado como si algunos granos de 7YSZ estuviesen sobre puestos en la superficie de la matriz, lo que indica que fueron desprendidos de la otra parte o superficie del grano que no se aprecia en la micrografía, y se quedaron en esa superficie.

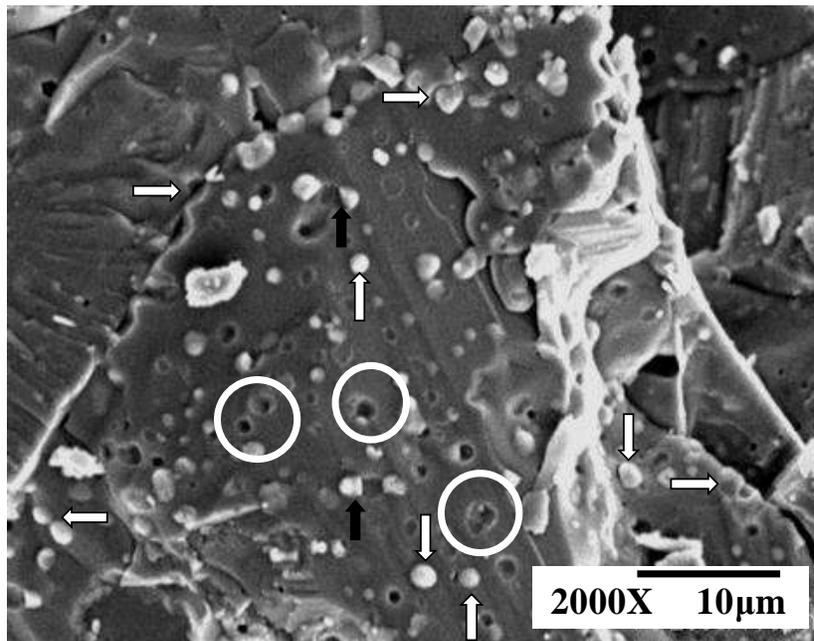


Figura 4.35. Micrografía de la superficie de fractura de un medio de molienda IR10 sinterizado a 1600°C/2h.

En su mayoría, estos granos de 7YSZ fueron desprendidos de la matriz quedando en una parte u otra del material y no fueron dañados al propagarse la falla de fractura, incluso se observa entre algunas grietas que el grano de 7YSZ no fracturó, sino que solamente se desprendió, aunque algunas de estas partículas sí fracturaron.

Puesto que, las partículas de 7YSZ se encuentran en fase tetragonal no transformable t' , al ser sometida la muestra a esfuerzo de impacto, estas accionan el mecanismo ferroelástico como se mencionó en el Capítulo II, y estas partículas, por lo tanto, no sufren transformación martensítica y no se debilitan sino que conservan su fase t' , sin embargo, debido a que el aglomerado de alúmina fue sometido a varios esfuerzos de impacto para poder ser fracturado, algún rango mínimo de partículas de 7YSZ también fracturó, no obstante siguieron conservando su fase tetragonal t' como se podrá corroborar más adelante por los resultados obtenidos por HETEM

IV.5 Microscopía electrónica de transmisión MET (HRTEM, STEM, EDS) de compositos alúmina-zirconia t'

Las muestras observadas por MET pertenecen a un composito IR10 sinterizado 1600°C/2h. En la siguiente micrografía se muestra una región de alúmina fracturada donde se observa claramente que el daño inducido es por esfuerzo de corte a nivel sub-micrométrico como se discutió anteriormente por MEB (Figura 4.36).

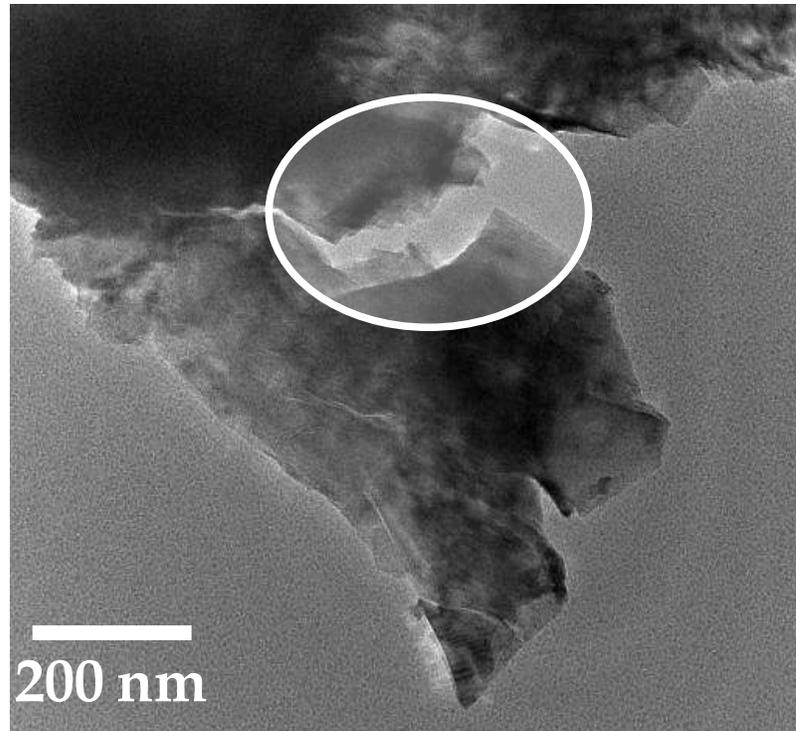


Figura 4.36. Micrografía obtenida por MET. Daño inducido por esfuerzo de corte en el compuesto alúmina-zirconia- t' .

La Figura 4.37, muestra otra región de fractura en la zona de alúmina del compuesto, y se observa claramente en la micrografía a mayor magnificación, una región de generación de dislocaciones en el material. Los cerámicos presentan bajos valores tenacidad a la fractura, por lo que es difícil que haya movimiento de dislocaciones especialmente a temperatura ambiente. De acuerdo a la bibliografía [55] estas dislocaciones pueden ser generadas en la matriz de alúmina a altas temperaturas, alrededor de las partículas dispersas de 7YSZ, durante el proceso de enfriamiento después de la sinterización. Esas dislocaciones en los granos de alúmina llegan a ser dislocaciones sésiles a temperatura ambiente y pueden actuar como nano-grietas nucleadas. Si estas éstas dislocaciones, actuando como nano-grietas preexistentes se encuentran en una zona altamente estresada como al frente de la punta de una grieta, puede incrementar entonces la zona de proceso del mecanismo de reforzamiento e incrementar la tenacidad a la fractura.

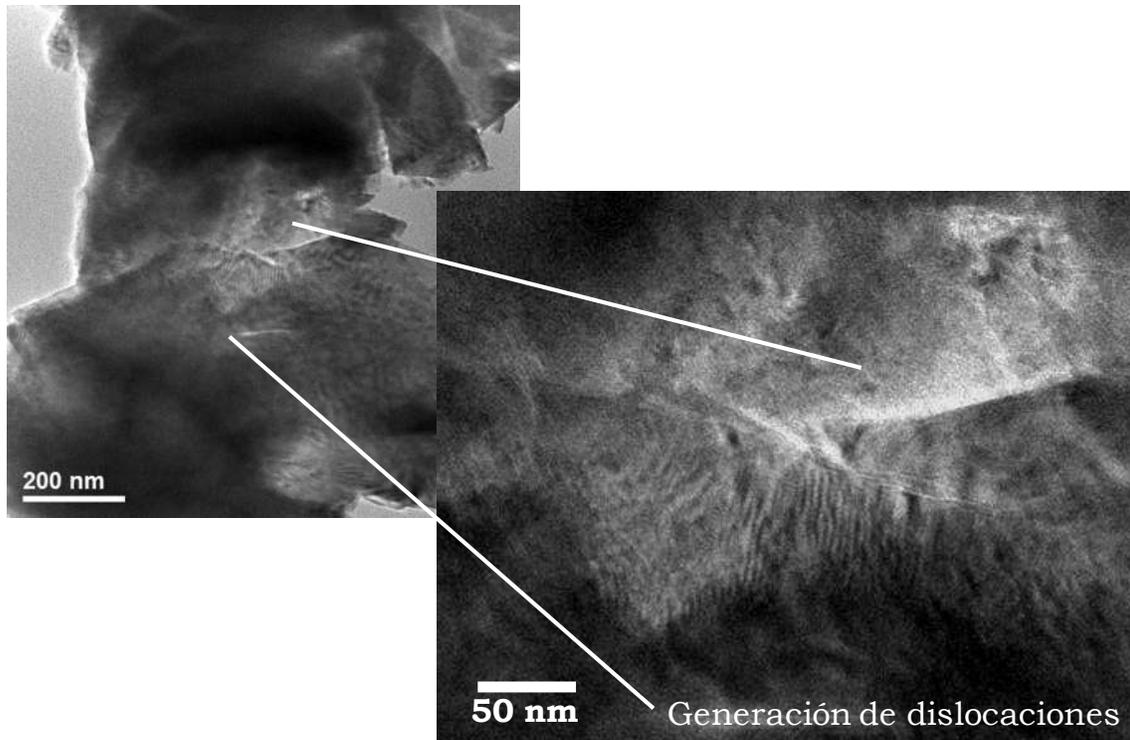


Figura 4.37. Micrografía obtenida por MET. Generación de dislocaciones en la región de alúmina del compuesto alúmina-zirconia t' .

En la Figura 4.38, se muestra un conjunto de micrografías obtenidas por MET de una zona fracturada, donde se observa un grano de zirconia t' inmerso en la matriz de alúmina y su análisis por EDS que corrobora que la composición del grano corresponde a zirconia. En esta zona se puede apreciar la presencia de algunas bandas de deformación a nivel nanométrico. También se observa una región que contiene una especie de líneas o bandas que podrían corresponder a las llamadas líneas Wallner que se forman según algunos autores ^[114], por fenómenos de interferencia entre la propagación de una onda de tensión provocada por una microfisura o microgrieta preexistente en el material o algún efecto responsable de una acumulación de tensiones y las ondas acústicas inducidas durante el proceso de fractura, solo cuando la velocidad de propagación de la fractura es muy alta o es igual a la velocidad de las ondas sónicas. Aunque su origen aun no está bien establecido, este fenómeno ha sido reportado en la superficie de fractura de algunos materiales muy frágiles como el vidrio y WC-Co. Por lo tanto, estas

líneas visibles en el material podrían atribuirse a líneas de Wallner, ya que la alúmina presenta alta fragilidad y la acumulación de tensión podría ser el mecanismo ferroelástico activado de las partículas de zirconia t' y la energía almacenada en esta zona se libera en forma de impulsos, generando las ondas de tensión que interceptan con las ondas acústicas inducidas durante el proceso de fractura, ya que la velocidad de propagación, también es muy alta.

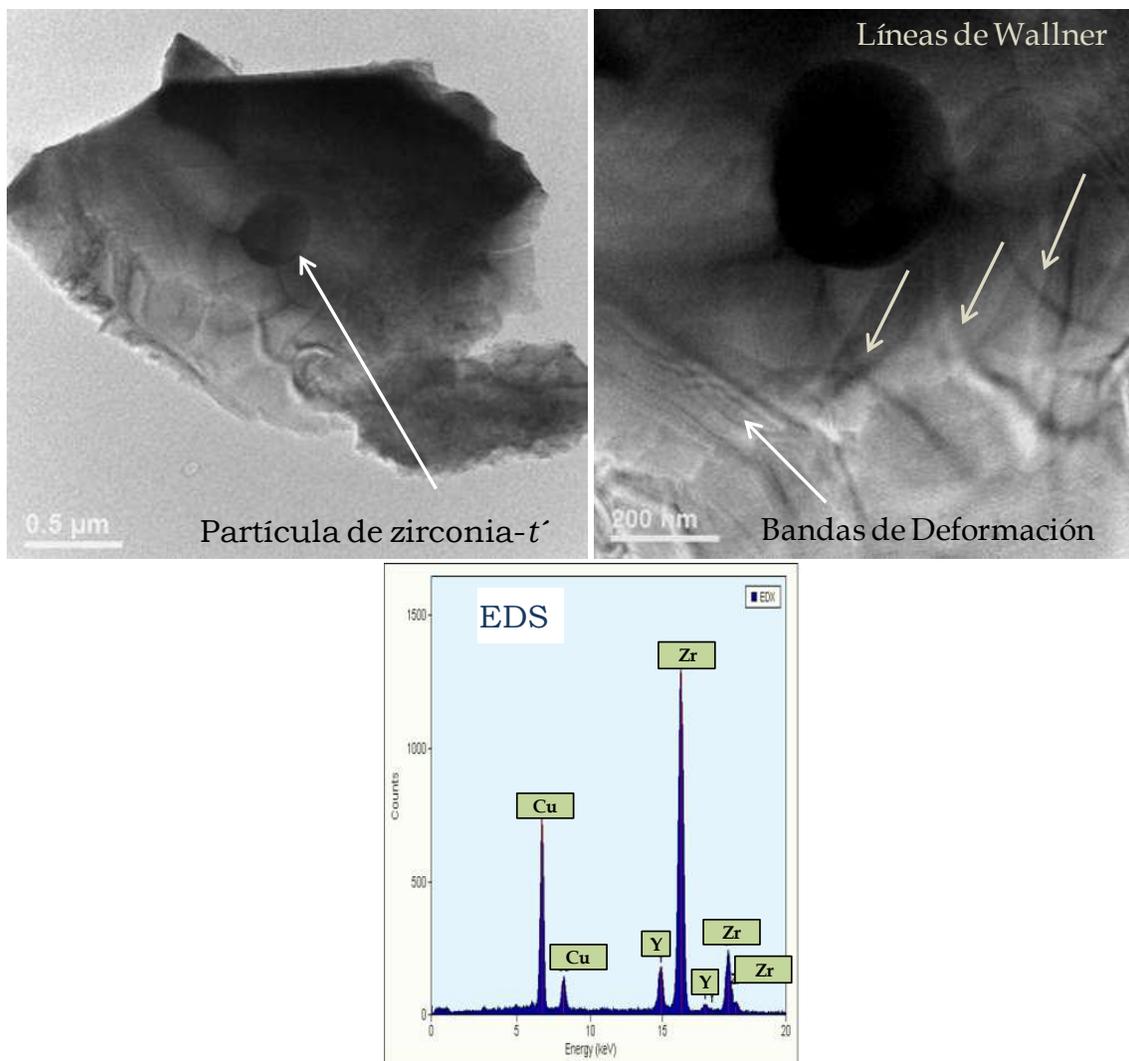


Figura 4.38. Micrografías obtenidas por MET y análisis químico por EDS de una partícula de zirconia t' inmersa en la matriz de alúmina.

La Figura 4.39 (a), muestra una zona donde se hace presente un hueco o huella remanente causada por el desprendimiento de un grano de zirconia t' de la matriz de alúmina que quedó después del proceso de fractura inducido por impacto. En esa figura se observa, como, dos grietas circundantes rodean la zona próxima a la vecindada donde se encontraba la partícula de zirconia t' .

Las diferencias en los coeficientes de expansión térmica así como de los módulos de Young entre la matriz y las partículas de 7YSZ producen un alto esfuerzo residual localizado alrededor de las partículas de zirconia. Como el módulo de Young de las partículas es menor que el de la matriz, el esfuerzo es elevado en la vecindad de las partículas de zirconia y la grieta es atraída por la partícula. Si la grieta no puede penetrar esta zona, entonces puede proceder a lo largo de su frontera.

Por otro lado, la distribución de esfuerzos se reduce rápidamente conforme incrementa la distancia desde la frontera partícula/matriz lo cual puede generar pequeños defectos como dislocaciones a alta temperatura (como ya se mencionó) alrededor de las partículas de 7YSZ, si esto ocurre, entonces: cuando la punta de una grieta principal alcanza esta zona, las dislocaciones sésiles sirven como concentradores de esfuerzos, actúan como nano-grietas nucleadas y pueden expandir la zona de proceso frontal a la punta de la grieta e incrementar la tenacidad a la fractura, por lo que las grietas se pueden desviar rodeando la zona reforzada a la vecindad de la partícula de zirconia t' .

La Figura 4.39 (b) corresponde a una imagen de HRTEM del fragmento y sus patrones de difracción obtenidos por medio de la transformada de Fourier. Las distancias interplanares observadas en la imagen corresponden a los planos (012), (024) y (0210) de la fase α -alúmina, de acuerdo a la tarjeta de difracción número 71-1127.

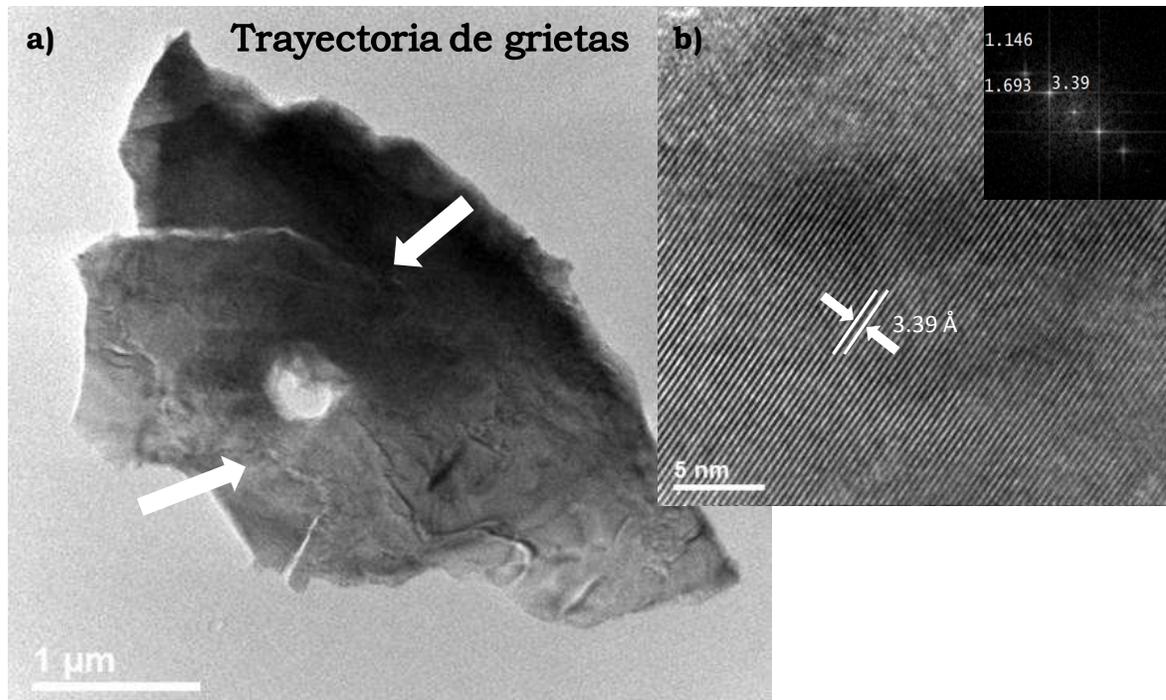


Figura 4.39. (a) Micrografía obtenida por MET de un fragmento de alúmina con una huella remanente de zirconia t' en la matriz, (b) HRTEM y patrón de difracción por medio de la transformada de Fourier.

La Figura 4.40, muestra una imagen de campo claro obtenida por MET. Se observa una fracción de un grano semiesférico de zirconia t' fracturado. La identificación de la naturaleza del grano, se realizó mediante un análisis por MET-barrido que se muestra en la Figura 4.41 y dos análisis químicos lineales directamente sobre este grano, (región 1 y 2). El barrido lineal de composición 1, se llevó a cabo tomando en cuenta los elementos de Zr y Al para corroborar la composición del grano y se observó que en todo el rango de la partícula el elemento dominante es el Zr, mientras que el Al se mantuvo constante; al realizar un EDS sobre esta región, sus picos correspondieron al Zr sin mostrar la presencia del Al. El segundo perfil se realizó tomando en cuenta principalmente el Zr e Y, y claramente se observó que en todo el rango de la partícula se mantiene la misma relación de Zr a Y; el contenido de itrio parece ser bajo, pero es coherente con la composición del polvo ya que tiene solo un 7.5% mol de $YO_{1.5}$, además de que se mantiene constante, es decir, que en ningún momento desaparece. El análisis por EDS

en esta región confirma que la partícula está formada únicamente por Zr, Y y O, (los picos de Cu y C corresponden a la rejilla del soporte de la muestra). Con estos resultados se confirma que el material remanente delimitado por la línea punteada corresponde al rango de composición de la partícula de 7YSZ fracturada.

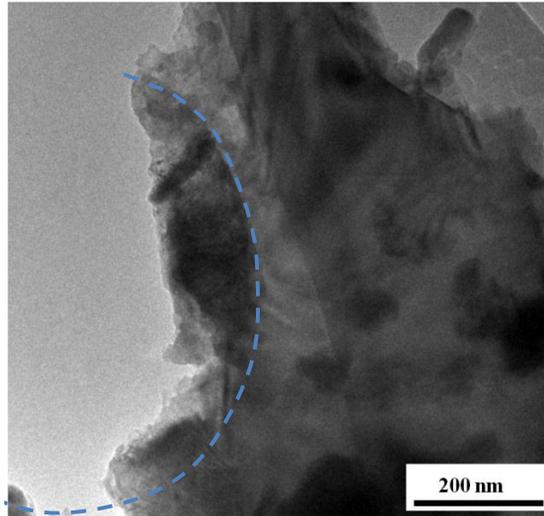


Figura 4.40 Micrografías obtenidas por MET de campo claro de la región de una partícula de 7YSZ fracturada.

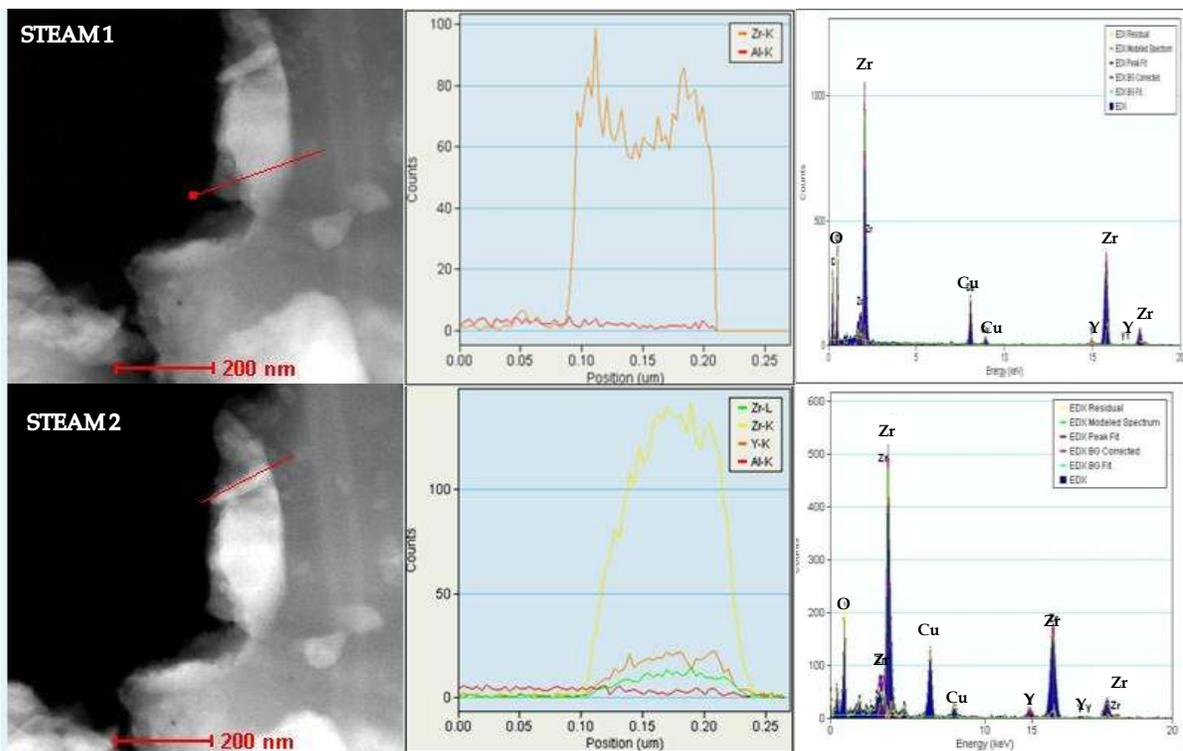


Figura 4.41 Partícula de 7YSZ. Imagen de campo oscuro, barrido lineal por STEM, análisis por EDS.

La Figura 34.42 muestra una micrografía obtenida por HRTEM y el patrón de difracción obtenido por medio de la Transformada de Fourier. El análisis fue realizado en la zona correspondiente al grano de zirconia t' fracturado de la Figura 3.39.

De acuerdo a la indización realizada en la micrografía se observó que las distancias interplanares obtenidas de 2.432 nm y 1.801 nm, corresponden a los planos $(200)_t$ y $(004)_t$, respectivamente (JCPDS: 14-0534), con un eje de zona de $[0-80]$ y que corresponden a la fase de 7YSZ. Es muy importante resaltar que en este análisis no se encontró la fase más estable de la zirconia que es la monoclinica m . Este resultado es importante porque es evidencia directa de una fase tetragonal no transformable. Para la preparación de la muestra para MET, los polvos se sometieron a impacto para fracturar el aglomerado con posterior molienda mecánica, lo que genera esfuerzos de compresión-tensión y residuales inducidos por la molienda.

Bajo estas condiciones, la fase tetragonal transformable de la zirconia deberá transformar $t \rightarrow m$, y la fase monoclinica estará presente en su posterior caracterización. En nuestro caso, no se observó evidencia de la fase monoclinica en ninguna de las indizaciones realizadas para este estudio.

Por lo tanto, se confirma que las partículas de reforzamiento de 7YSZ en la matriz de alúmina, pese a ser sometidos a fuerzas de impacto, compresión-tensión y molienda y a sí mismo al ser fracturadas como se observó en las micrografías por MEB, los granos de zirconia t' conservaron su fase, no presentaron la fase m de la zirconia, lo que indicó la retención de la fase t' .

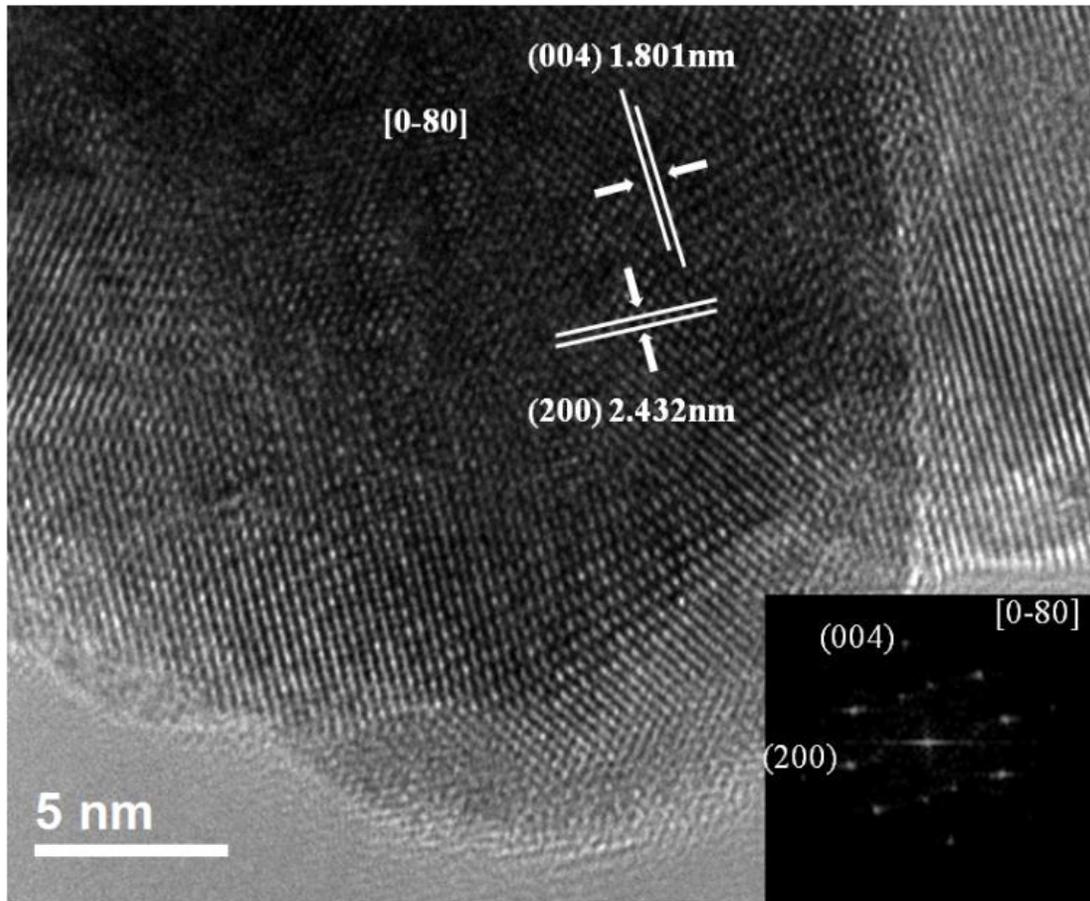


Figura 4.42 Micrografía obtenida por el análisis HRTEM y su patrón de difracción obtenido a través de la transformada de Fourier.

La micrografía de la Figura 4.43 (a), obtenida por HRTEM, fue estudiada por regiones, obteniendo el patrón de difracción de electrones por medio de la Transformada de Fourier para cada una de ellas. A partir del análisis se encuentra una línea divisoria de color azul, la cual representa aproximadamente a la intercara o frontera entre dos granos diferentes. La parte superior derecha corresponde a planos de zirconia t' mientras que la parte inferior corresponde a planos de alúmina. El patrón de difracción mostrado en la Figura 4.43 (b), corresponde a zirconia t' y el de la Figura 4.43 (c), corresponde a alúmina, y claramente puede observarse los diferentes planos y distancias interplanares. Lo singular en este efecto es que en la parte correspondiente a zirconia t' se observa un contraste claro

mostrando franjas o algún tipo de efecto parecido a los patrones de Moire, que probablemente indican que el cristal está sometido a esfuerzos residuales debido a la molienda y podría estar rotado un cristal sobre otro.

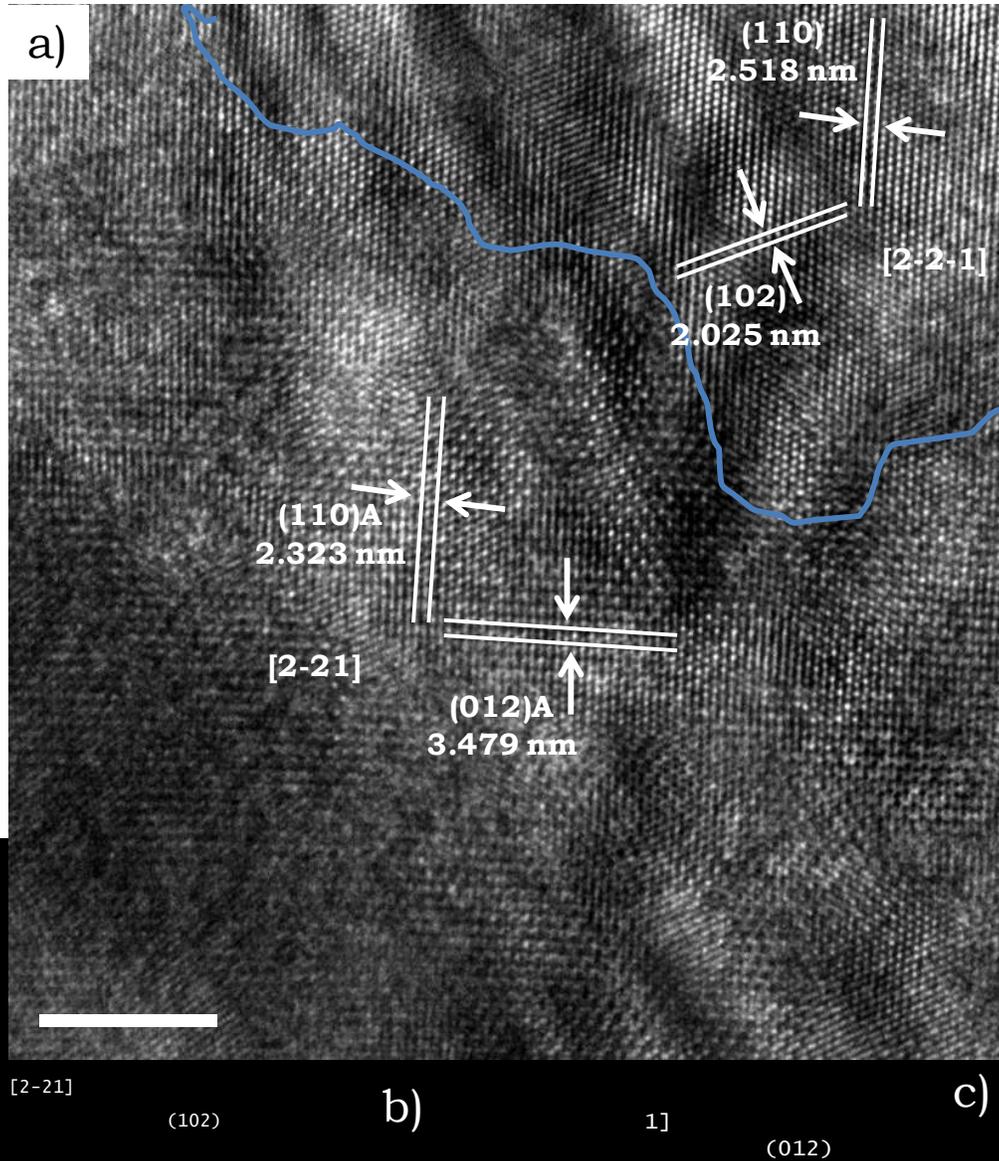


Figura 4.43. (a) HRTEM de un medio de molienda y sus patrones de difracción. (b) patrón de difracción de zirconia t' , (c) patrón de difracción de alúmina.

IV.1.5 Microindentación de medios de molienda alúmina-zirconia t'

A manera de comparación, las Figuras 4.44 y 4.45, corresponden a una muestra de alúmina sin refuerzo indentada en varias zonas con una carga de 9.8 N.

En esas micrografías se observa el efecto de fractura alrededor de la indentación que involucra a varios granos circunvecinos. Este efecto de fractura múltiple es característico al comportamiento de fractura frágil, de la alúmina, cuya tenacidad a la fractura nominal es de $3 \text{ MPam}^{0.5}$.

En las imágenes se observa la tortuosidad de las grietas que atraviesan los granos y este es un comportamiento característico de los materiales cerámicos los cuales presentan alta fragilidad, que es el caso de la alúmina. Las micrografías de la Figura 3.44 corresponden a una misma huella a diferentes magnificaciones para observar el comportamiento y trayectoria que siguen las grietas.

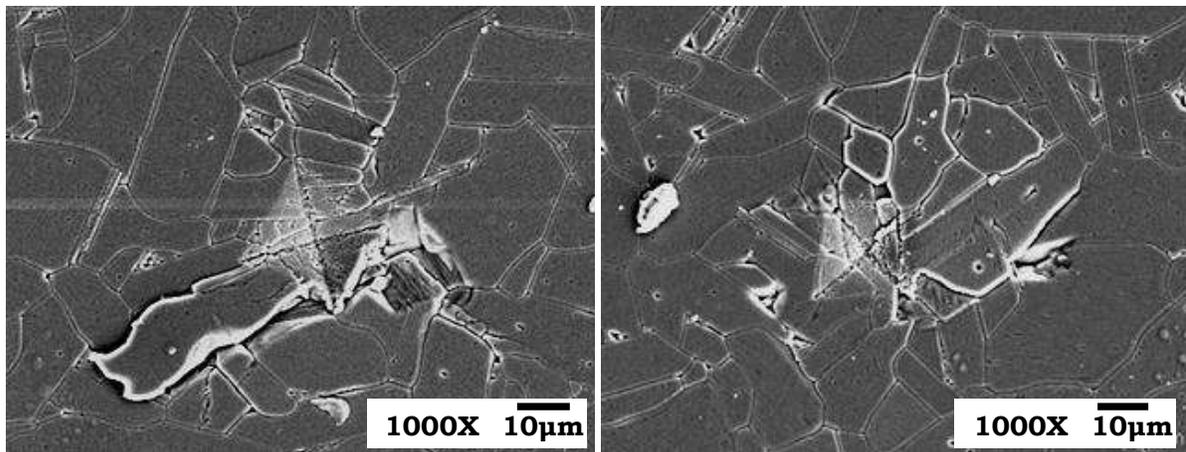


Figura 4.44. Micrografías obtenidas por MEB de las microindentaciones realizadas en un medio de molienda Al.

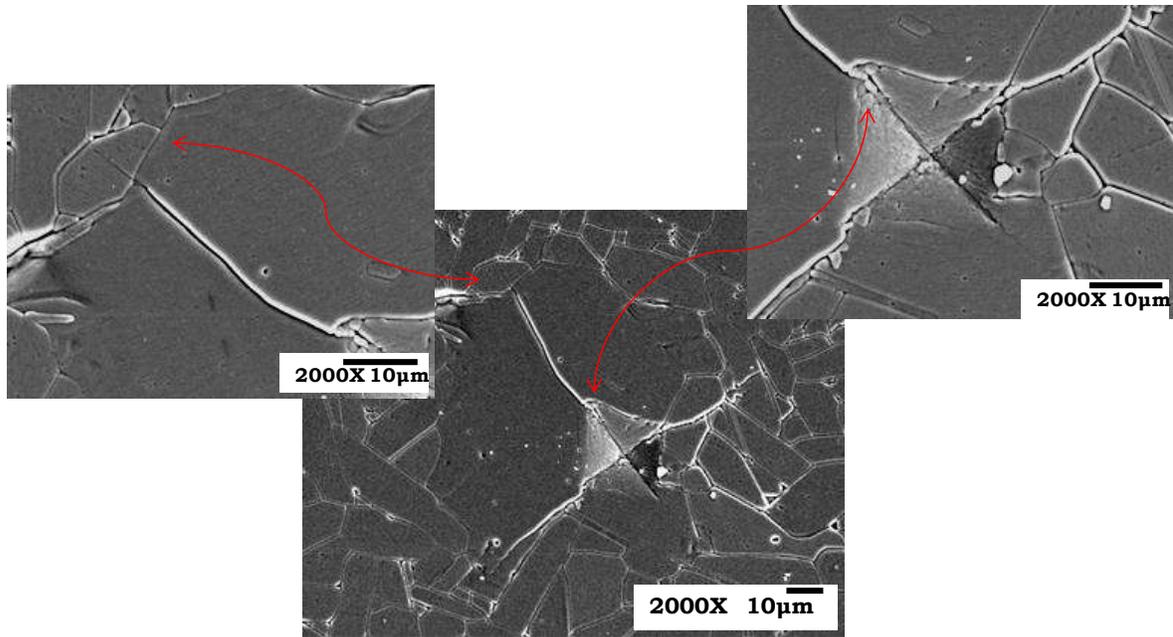


Figura 4.45. Micrografías obtenida por MEB de un medio de molienda Al indentedo.

La Figura 4.46, muestra una micrografía de un medio de molienda indentedo IR10, que corresponde a una muestra reforzada con ZrO_2-t' . En esta micrografía se observa menor propagación de grietas alrededor de la huella de indentación, debido al efecto de las partículas de refuerzo de zirconia t' ya que con ellas incrementa la tenacidad a la fractura y decrece la fragilidad del material. Sin embargo, en la parte derecha de la indentación parte baja, se observa un grano desprendido, que sugiere que la indentación se realizó en una zona colindante a un hueco o defecto lo cual fragiliza al material en esa zona y produce tal efecto. Por otro lado, puede observarse claramente el comportamiento de la grietas frente a las partículas de zirconia t' , las cuales inhiben el crecimiento de la grieta absorbiendo su energía a través de su mecanismo ferroelástico. A manera de comparación, del lado izquierdo de la indentación se observan grietas de tipo intragranular que al no haber granos de zirconia t' pueden convertirse de tipo intra a intergranular. Los granos pequeños corresponden a las partículas de zirconia t' como se confirmó a través de un mapeo químico. Para determinar con

mayor claridad el efecto de reforzamiento, se realizaron ensayos mecánicos en las partículas reforzantes o en la matriz circundante. Esos resultados se discuten en la sección siguiente.

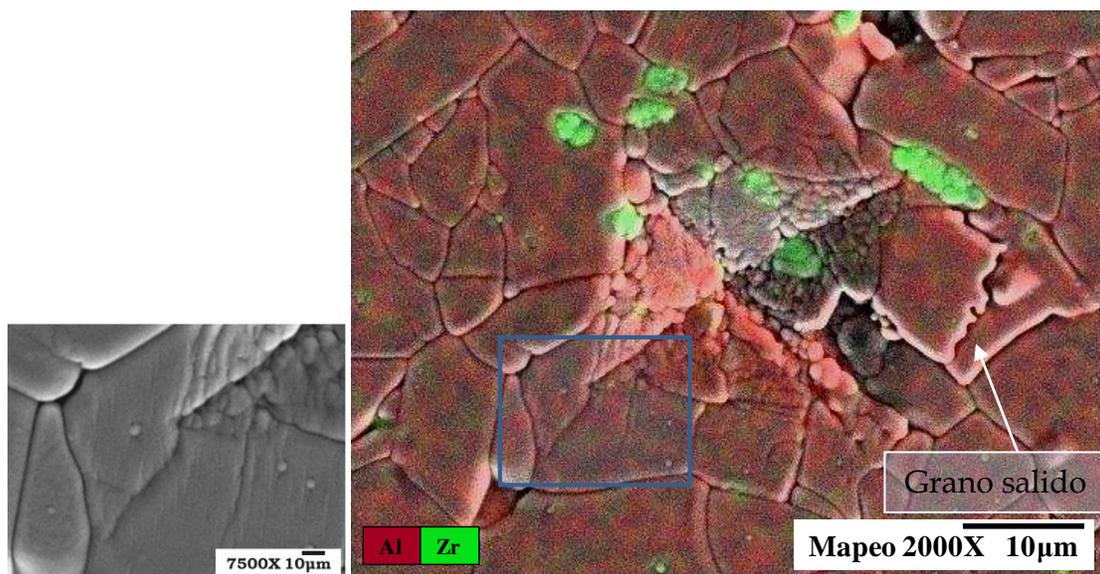


Figura 4.46. Micrografía obtenida por MEB del mapeo químico de una muestra de IR10 en una zona indentada.

IV.6 Nanoindentación de compositos alúmina-zirconia t'

A continuación se muestran los resultados correspondientes a los ensayos de nanoindentación realizados en el medio IR10 sinterizado a $1600^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. Las indentaciones corresponden a dos ensayos (1 y 2), realizados con matrices de 5×5 y 9×9 , respectivamente, a las diferentes cargas de $2500 \mu\text{N}$ y $1500 \mu\text{N}$.

VI.6.1 Morfología de indentación en modo AFM (Ensayo 1)

La Figura 4.47, presenta una imagen de la topografía en el modo AFM por la misma punta del indentador de un medio de molienda antes de ser indentado. La preparación de la muestra fue por pulido. Las partículas de zirconia t' tienen una profundidad mayor al de la alúmina. Este efecto es de

esperarse, ya que es bien sabido que la zirconia t' presenta menor dureza que la alúmina (aprox. 30GPa) y como se mencionó, la preparación de la muestra fue por pulido y durante este paso la zirconia tiene una tasa de desgaste mayor.

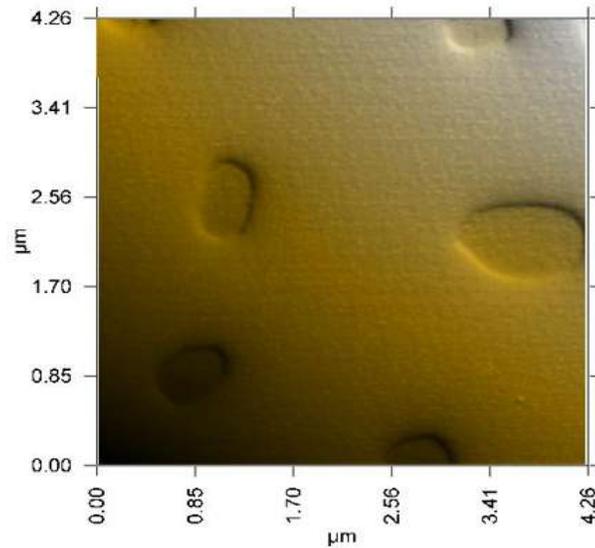


Figura 4.47. Topografía de una muestra obtenida por AFM, granos de zirconia t' inmersos en la matriz de alúmina.

La Figura 4.48, muestra las huellas de indentación sobre la superficie de una muestra. La parte más sombreada en la imagen corresponde a la partícula de zirconia t' inmersa en la matriz de alúmina.

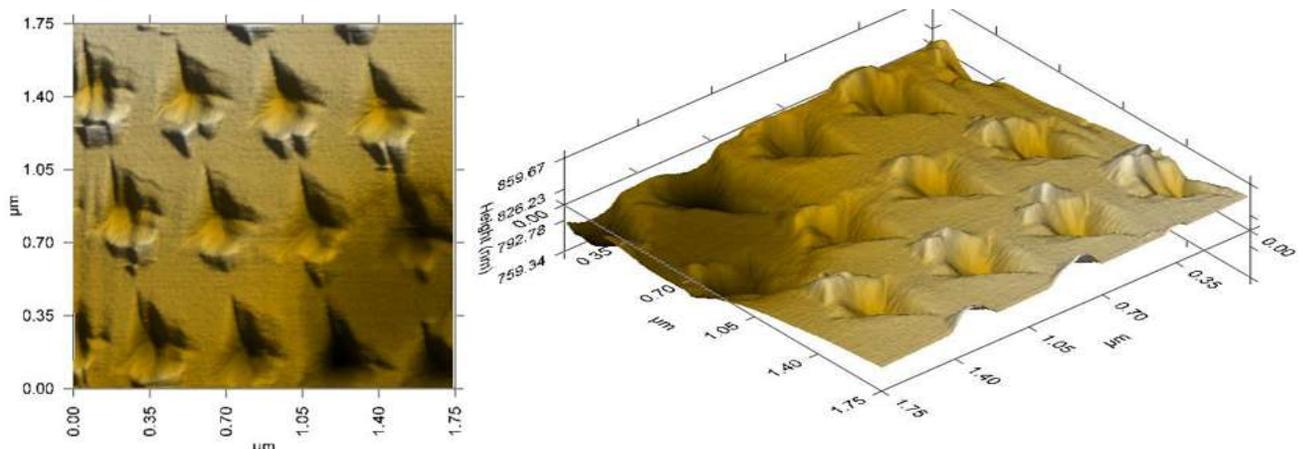


Figura 4.48. Topografía de las huellas de indentación obtenidas por AFM de una matriz de 5X5 a carga de 2500 μN , realizadas en un medio IR10.

IV.6.2 Curvas de carga-profundidad de penetración ($P-h_c$) (Ensayo 1)

Las huellas de indentación fueron enumeradas conforme a la matriz (5x5) para poder ser correlacionadas para su estudio, Figura 4.49 (a). Se observa para este ensayo que la mayoría de las huellas de indentación obtenidas fueron en la zona de alúmina. La Figura 4.49 (b), corresponde a las curvas obtenidas de carga P -profundidad de penetración h_c de la muestra indentada y se observan dos comportamientos diferentes en las curvas correspondientes a cada fase. Las indentaciones efectuadas en la zona correspondiente a alúmina dan como resultado curvas las cuales muestran el efecto “*Pop-in*” a una carga aproximada de entre 340-400 μN .

El *pop-in* se hace presente en la alúmina ya que es un material sólido y frágil, se atribuye a la formación de una fractura radial debajo de una huella de indentación [115], también se ha reportado que el *pop-in* representa el punto de cedencia, límite elástico o el comienzo de la plasticidad de un material cristalino sometido a carga [116-117]. Particularmente para la alúmina, se ha reportado que el *pop-in* es asociado, simultáneamente, cuando alcanza el límite elástico y el comienzo de una red de microgrietas inter e intragranular alrededor de la indentación o la creación de una grieta radial. En alúmina pura, existe una correlación entre la producción de *pop-in* durante la carga y la aparición del extensivo trabajo neto de microgrietas tanto intergranulares como intragranulares alrededor de las indentaciones. Donde los *pop-in* solo fueron observados durante las curvas de carga, lo cual indica que se encuentran involucrados eventos de fractura que ocurren durante esta etapa del ciclo. Las curvas de las indentaciones realizadas en la partícula de zirconia t' pertenecientes a las huellas 018, 019, 022, 023, 024 son mostradas en la Figura 4.48 (c), en el caso de la zirconia tetragonal, no hay efectos de *pop-in* que se asocien a la formación de grietas debido a que presenta una tenacidad a la fractura más alta.

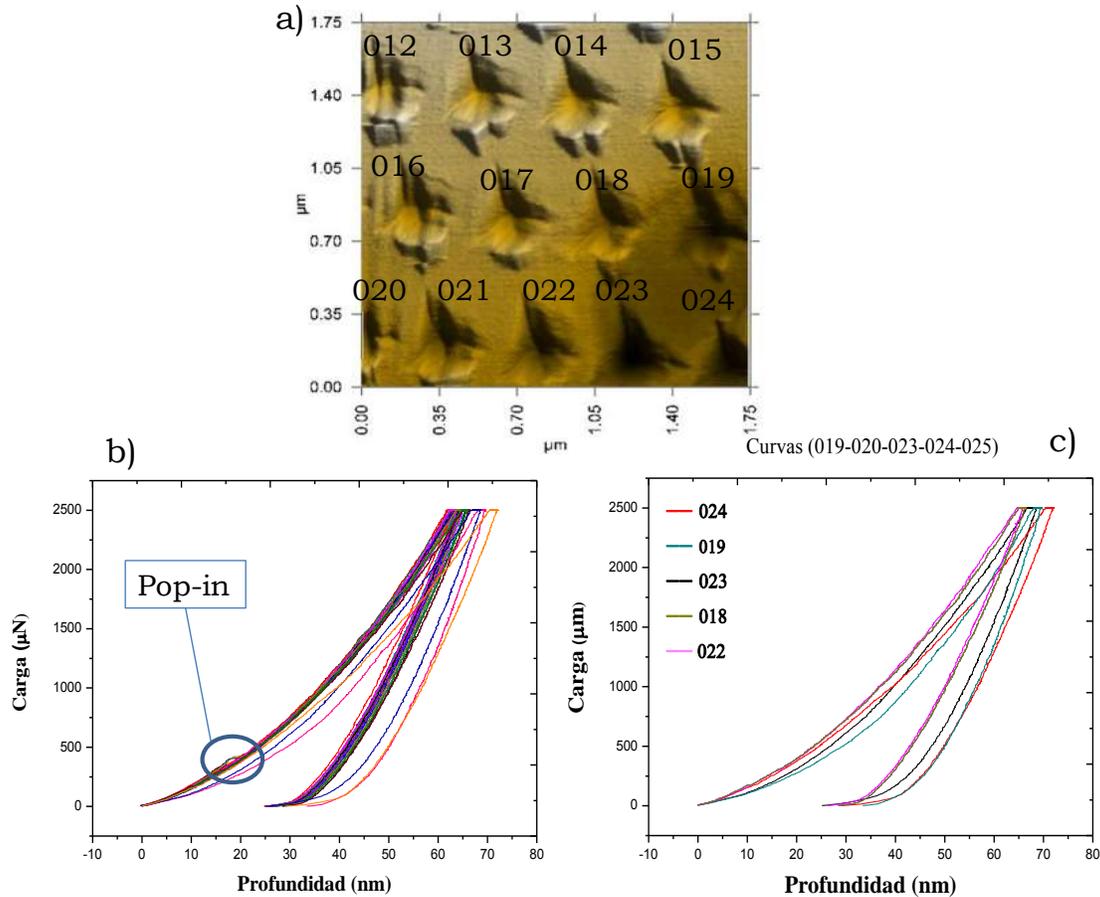


Figura 4.49. Curvas de $P-h_c$ obtenidas de los ensayos de nanoindentación de la matriz de 5X5 a carga de 2500 μN . (a) Huellas remanentes de indentación, (b) Curvas $P-h_c$, correspondientes a todas la indentaciones, (c) Curvas correspondientes a las indentaciones en la región de zirconia.

IV.6.3 Perfiles de huellas residuales de indentación (Ensayo 1)

En la Figura 4.50, se muestran los perfiles obtenidos de las huellas de indentación divididos en tres zonas Perfil 1, Perfil 2 y Perfil 3. El perfil 1, corresponde a las cuatro huellas de indentación (012, 013, 014, 015) donde se observa que la profundidad de las huellas es en promedio del orden de 24 nm y las cuales corresponden a la fase de alúmina. El Perfil 2, corresponde a las cuatro indentaciones del centro (016, 017, 018, 019); aquí se observa que cuanto más se acercan las indentaciones a la partícula de zirconia t' , la profundidad de las huellas se va incrementando de 24 nm hasta 30nm

aproximadamente, ya que la zirconia t' es un material menos duro y alcanza una profundidad de penetración mayor que la alúmina; el mismo comportamiento muestra el Perfil 3 de las últimas cuatro huellas de indentación (020, 021, 022, 023); sin embargo, la tercera indentación tiene una profundidad más grande de aproximadamente 41nm debido a que se encuentra en la frontera de grano; y la ultima indentación que se encuentra dentro de la partícula de zirconia t' alcanza una profundidad promedio de 30nm.

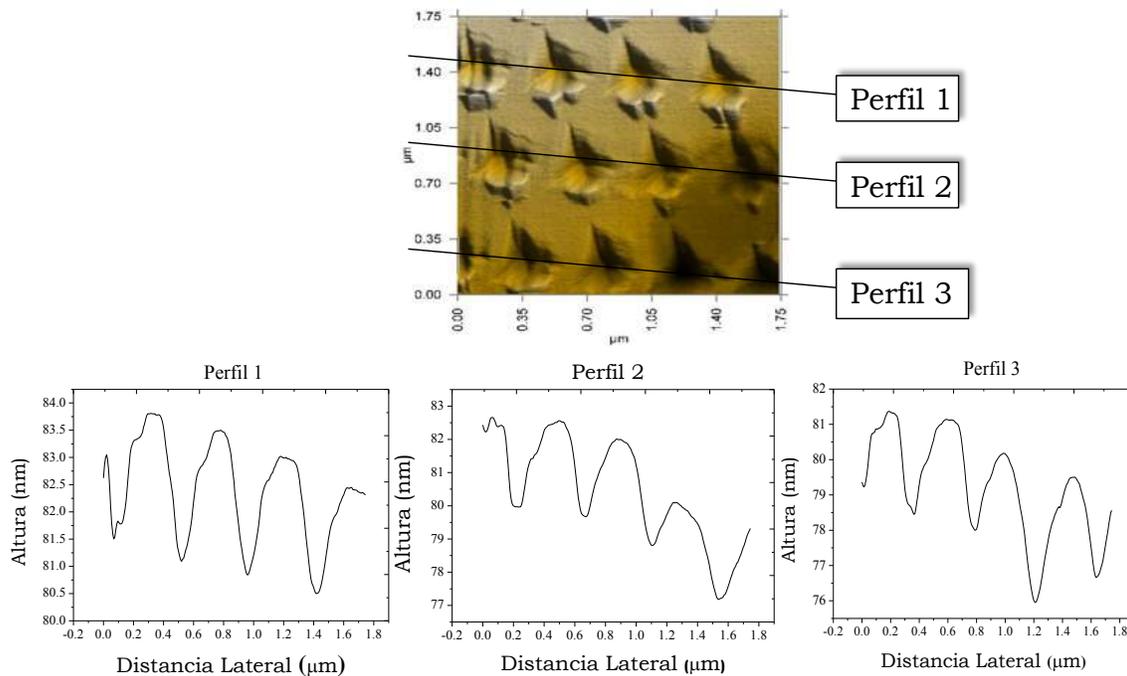


Figura 4.50. Gráficas de los perfiles de las huellas de indentación realizadas en el medio IR10.

IV.6.4 Morfología de indentación en modo AFM (Ensayo 2)

La Figura 4.51, presenta las imágenes de la topografía obtenida por AFM de las huellas residuales de la matriz de 3X3 con carga de 1500 μN ; para este ensayo la mayoría de las huellas de indentación obtenidas fueron dentro del grano de zirconia t' y de igual forma, la parte más sombreada en la imagen

corresponde a la partícula de zirconia t' y también presenta un nivel de superficie menor que la alúmina.

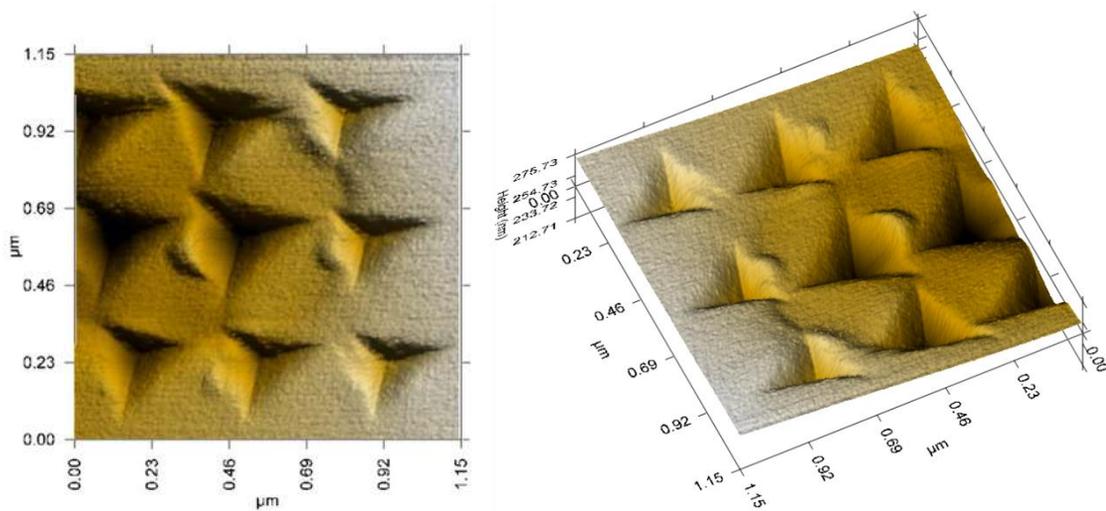


Figura 4.51. Imagen de AFM de las huellas de indentación de una matriz de 3X3 a carga de 1500 μN realizadas en un medio IR10.

IV.6.5 Curvas de carga-profundidad de penetración ($P-h_c$) (Ensayo 2)

Para este ensayo las huellas de indentación también fueron numeradas para su evaluación de acuerdo a la matriz como se observa en la Figura 4.52 (a). La Figura 4.52 (b), muestra todas las curvas $P-h_c$ obtenidas del ensayo, y se puede observar más claramente la diferencia entre el comportamiento de las curvas según el área indentada.

Las curvas pertenecientes a las huellas de indentación de la región de la alúmina (002, 005, 006, 007, 008) muestran a mayor detalle el fenómeno de pop in a una carga de penetración de 600-650 μN (Figura 4.52 (c)), en cambio en las curvas de indentación de la región indentada de zirconia t' (Figura 4.52 (d)) no se observa este fenómeno como ya fue mencionado.

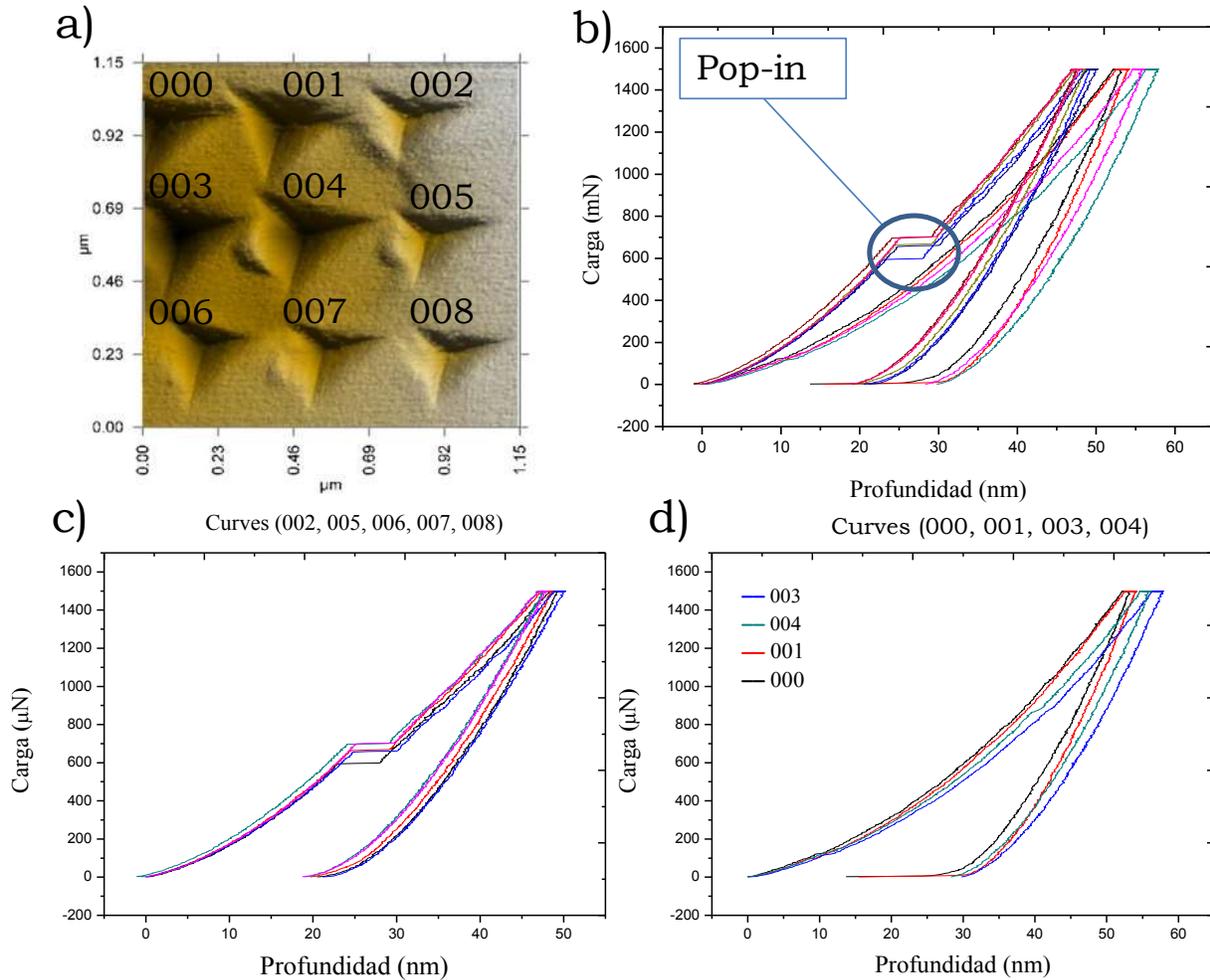


Figura 4.52. Curvas $P-h_c$ obtenidas de los ensayos de nanoindentación de la matriz de 3X3 a carga de 1500 μN . (a) Huellas remanentes de indentación, (b) Curvas $P-h_c$, correspondientes a todas la indentaciones realizadas, (c) Curvas correspondientes a las indentaciones en la región de alúmina, (d) Curvas correspondientes a las indentaciones en la región de zirconia

IV.6.6 Perfiles de huellas residuales de indentación (Ensayo 2)

En la Figura 4.53, se muestran los perfiles obtenidos de las huellas de indentación divididos en dos zonas Perfil 1 y Perfil 2. El perfil 1, corresponde a las tres huellas de indentación (002, 005, 008) donde se observa que la profundidad de las huellas es en promedio del orden de 15 nm y las cuales corresponden a la fase de alúmina de acuerdo a las curvas de indentación,

sin embargo si comparamos con el perfil 1 del ensayo 1 podemos ver que existe una considerable diferencia ya que allá se obtuvo una profundidad de 24 nm y esto puede ser debido a que en el ensayo 2 las huellas 002, 005 y 008 de la Fig. 4.53 se encuentran en la interfase alúmina-zirconia t' por lo que la región de alúmina puede estar influenciada por los efectos de la zirconia t' , por lo que la profundidad de penetración pudo ser menor. El Perfil 2, corresponde a las tres huellas de indentación del centro (003, 004, 005), el tamaño promedio de la profundidad de las huellas es de 27 nm la cual se encuentra ya dentro de la zona de la zirconia t' y concuerda con los resultados obtenidos del ensayo 1 en la zona de proceso.

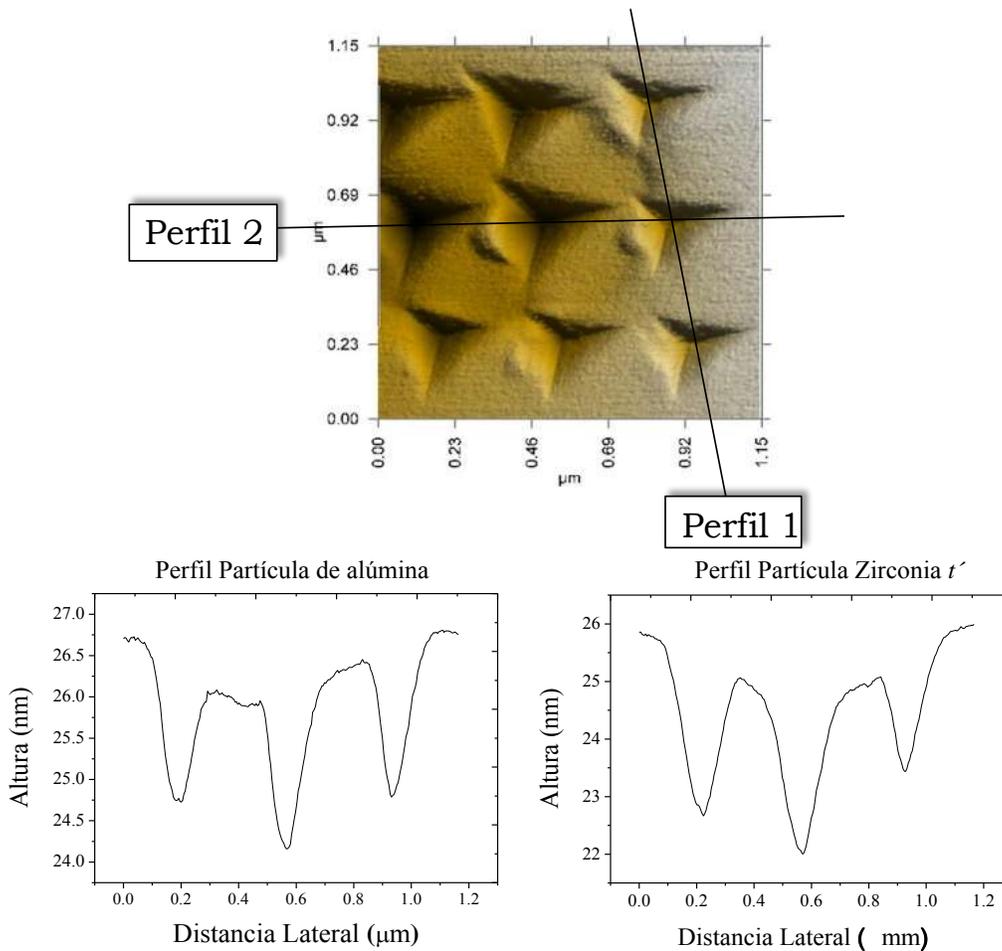


Figura 4.53. Gráficas de los perfiles de las huellas de indentación realizadas en el medio IR10.

IV.7 Propiedades mecánicas por nanoindentación de composites alúmina- zirconia t'

Los valores promedio de dureza (H) y módulo se Young (E_r) del Ensayo 1 y 2 se muestran en las gráficas de la Figura 4.54, donde se observa que el valor de la dureza varía en función de la profundidad de penetración obteniendo valores más estables de dureza del ensayo 1 de $H=29$ GPa y para el ensayo 2, de $H=25$ GPa. Haciendo un análisis comparativo entre los valores de H de los ensayos, la región con mayor contenido de alúmina (ensayo 1) presenta una mayor H que la región con mayor contenido de zirconia (ensayo 2). En cuanto al módulo de Young, se observa una tendencia constante con valores más estables de $E_r=340$ GPa y $E_r=290$ GPa, respectivamente. Debe indicarse también que las diferencias halladas entre los granos de una y otra fase son mayores al comparar los valores de dureza, y no son tan importantes si se comparan los valores de módulo elástico. Esto se debe a que el campo físico de la dureza bajo la indentación es de menor tamaño que el asociado al módulo elástico.

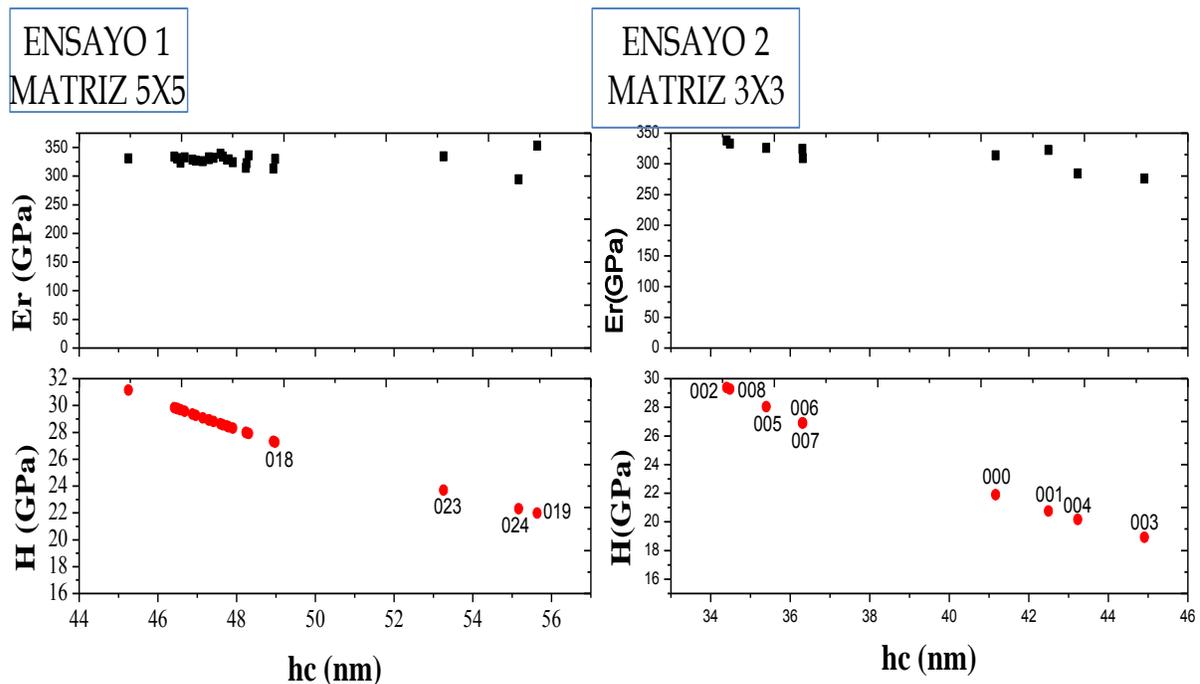


Figura 4.54. Gráficas del resultados de los valores de dureza (H) y Módulo de Young (E_r).

A manera de comparación, las curvas de carga-penetración pertenecientes a la partícula de zirconia t' y a la matriz de alúmina, respectivamente, se muestran en la Figura 4.55 (a). Las curvas corresponden a las huellas de indentación 003 y 002, respectivamente de la Fig. 4.55 (a). La Figura 4.55 (b), se enfoca sobre la región elástica de la Fig. 4.55 (a). Aquí se llevo a cabo un ajuste Hertz para determinar el módulo elástico reducido asumiendo un radio de la punta del indentador de 128 nm, y los valores obtenidos del ajuste del módulo elástico reducidos fueron de $E_r=345$ GPa y $E_r=219$ para alúmina y zirconia t' , respectivamente.

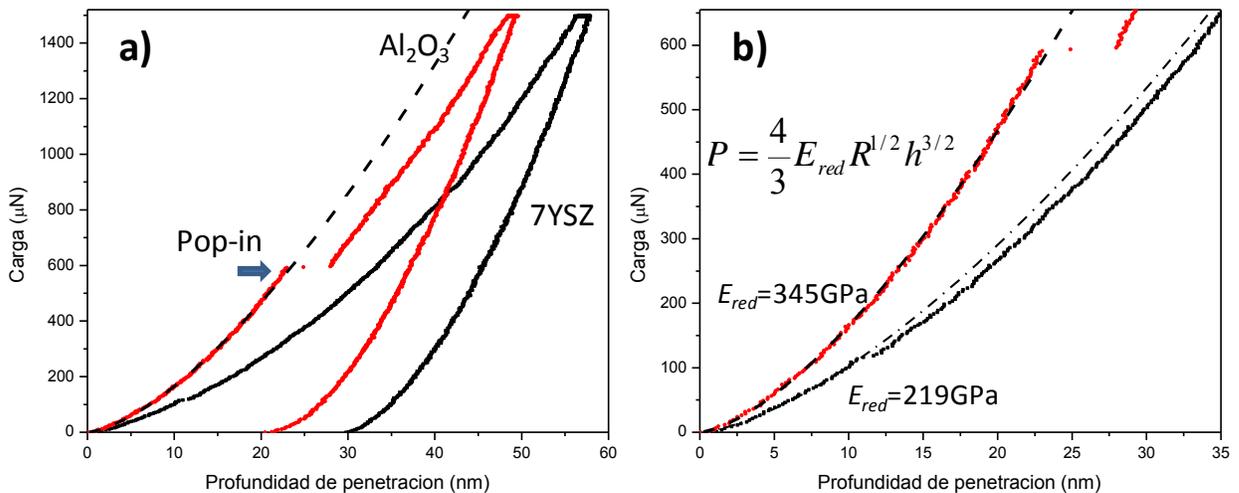


Figura 4.55. Análisis de los datos de nanoindentación: (a) comparación de las curvas de $P-h$, (b) régimen elástico y el ajuste Hertz para calcular el módulo elástico reducido.

Estos valores fueron usados para determinar el módulo elástico de la muestra (E_s) y su respectiva relación de Poisson y los resultados fueron obtenidos de varias mediciones de la zona de prueba y son representados en la Figura 4.56 (a). Esta gráfica se hizo usando como referencia la distancia a partir de la interface de zirconia t' /alúmina y considerando solamente las mediciones donde las posiciones fueron seguras. El lado izquierdo de la gráfica corresponde a los valores obtenidos de las partículas de zirconia t' y del lado derecho muestra los valores obtenidos de la matriz de alúmina. Se

observó que conforme se aproxima la zirconia t' a la interface los valores del módulo elástico se van incrementando de 240 GPa a 360 GPa. Considerando el campo de deformación elástico que se desarrolla durante las indentaciones es como un resorte de una longitud específica, que involucra la partícula de zirconia t' y la matriz de alúmina, la cantidad del campo de deformación depende de la localización de la indentación y de la distribución local de las fases. Su comportamiento ante las indentaciones se representa esquemáticamente como se observa en la Figura 4.56 (b), presentando cuatro escenarios para la interacción del campo de deformación:

- I) Solamente con la partícula de zirconia t' .
- II) Zirconia t' con valores ligeramente más altos debido a la influencia de la matriz de alúmina.
- III) Solo alúmina.
- IV) Alúmina posiblemente influenciada por una partícula de zirconia t' en la sub-superficie.

La variabilidad creada por el escenario IV y/o porosidad presente en el composito explica el esparcimiento en los valores del módulo elástico para la matriz de alúmina en la Fig. 4.56 (a).

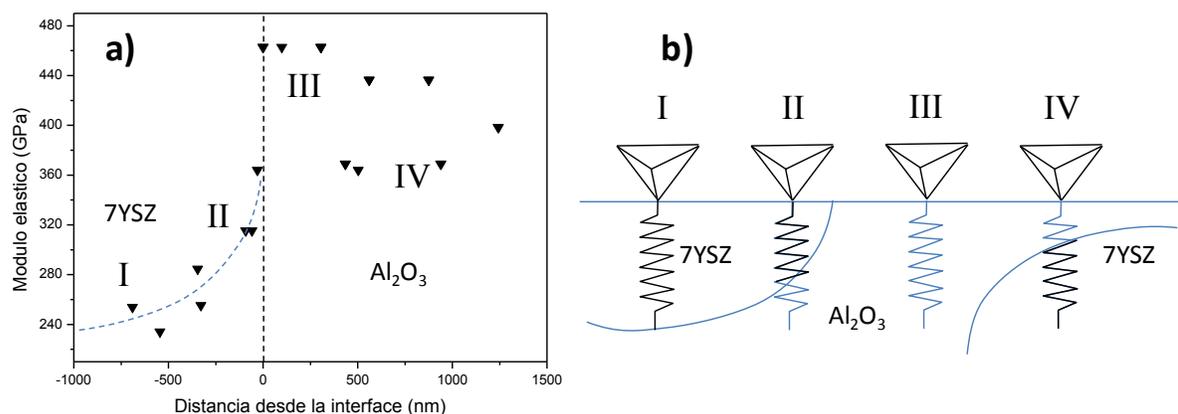


Figura 4.56. (a) Módulo elástico en función de las posiciones relativas de la huella a la interface zirconia t' /alúmina, (b) representación esquemática de la posible interacción del campo de deformación de la indentación con las diferentes fases.

Las curvas de $P-h$ de las huellas de indentación de alúmina o zirconia t' o ambas fueron transformadas a curvas “esfuerzo-deformación”. La Figura 3.56, muestra las curvas correspondientes a cada fase, alúmina y zirconia- t' y representan la Presión de Contacto Promedio P_m contra deformación de indentación a/R . En la Figura 4.57 (a), se muestran tres curvas que representan las combinaciones del material, I, II y III que corresponden a solo zirconia t' , zirconia influenciada por la matriz de alúmina y solo alúmina, respectivamente. Se puede observar que existen claras diferencias entre las propiedades mecánicas entre la alúmina y la zirconia t' como el módulo elástico que es de 464 GPa para la alúmina y de 220 GPa para la zirconia t' , también se observa la presión de contacto asociada con la cedencia que fue de 64 GPa para la alúmina y de 26 GPa para la zirconia t' . Se observa que el comportamiento esfuerzo-deformación de la alúmina presenta una línea recta que corresponde a un módulo de Young de 464 GPa y ocurre un cambio repentino en su comportamiento lineal a una presión de contacto promedio de 64 GPa el cual representa el límite elástico y la presión asociada con la formación y crecimiento de una grieta. Para observar mejor el comportamiento de la zirconia t' se realizó un acercamiento del régimen elástico de deformación que se muestra en la Figura 4.57 (b), la curva II que corresponde a la indentación 001 de la Fig. 4.52 (a), se encuentra muy cerca a la interface con la matriz de alúmina por lo que su módulo elástico es más alto que en régimen de solo zirconia t' de 315 GPa y 220 GPa, respectivamente, y el punto de cedencia también incremento ligeramente de 28 GPa y 26 GPa. Analizando la curva I se observó un ligero cambio en la pendiente dentro del comportamiento elástico que probablemente es asociado con el comportamiento coersivo del material. Parece que el comportamiento mecánico en términos de la relación entre la presión de contacto y la deformación de indentación es influenciada por eventos de reorientación de dominios ferroelásticos de la partícula de zirconia t' . Este evento parece ser intensificado debido a las condiciones de constricción a la que está sometida la partícula de zirconia t' al estar rodeada de un material con un módulo

elástico más alto. En el caso de la curva II no hubo cambio en la pendiente asociada con la presión coersiva debido a que el volumen de deformación fue disminuido por estar influenciado por la matriz de alúmina.

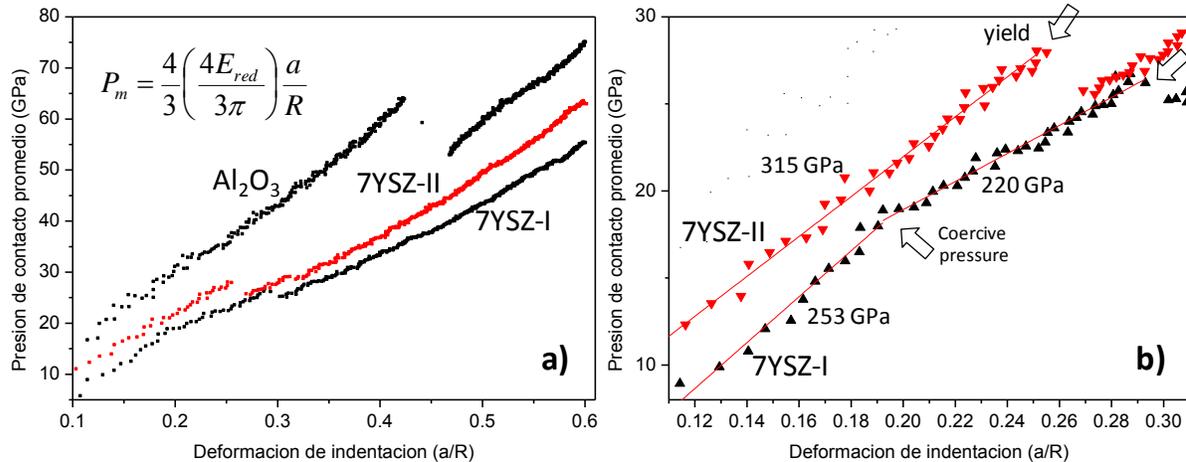


Figura 4.57. (a) Curvas individuales de indentación “esfuerzo-deformación” para tres puntos en el compuesto: matriz de alúmina (combinación del material IV), solo zirconia t' (I), zirconia t' influenciada por la matriz de alúmina, (b) Acercamiento de la región de deformación elástica para las curvas de zirconia t' .

IV.8 Análisis por AFM de fenómenos involucrado en el compuesto alúmina-zirconia t'

Las partículas de zirconia t' inmersas en la matriz de alúmina al ser sometidas a la carga de indentación tuvieron una respuesta muy clara. Se llevaron a cabo pruebas de indentación sobre al frente de una grieta en la muestra, para conseguir que la grieta se desestabilizara y observar los efectos del crecimiento de la grieta y la interacción con la partícula de zirconia t' . Varios granos de zirconia t' circundantes en la zona de proceso comienzan a revelarse o a intensificarse, y por otro lado el crecimiento de grieta al encontrarse con la partícula de zirconia t' comienza a desviarse de su trayectoria original y subsecuentemente parece inhibirse al encontrarse

con otra partícula de zirconia t' . En la Figura 4.58 se presenta una serie de micrografías de la topografía obtenidas por AFM, que corresponden a una región cercana a la zona de indentación. En la Figura 4.58 (a), se observa la superficie de la muestra con partículas de zirconia t' inmersas en la matriz de alúmina que ligeramente se diferencian por el contraste de color y nivel de superficie, además se observa una grieta que se encuentra en crecimiento. Al someter la muestra a una primera carga de indentación, estas partículas de zirconia t' se intensifican y/o se hacen notar un poco más y además, se puede observar como el crecimiento de la grieta se defleca o rodea a la partícula de zirconia t' que tiene enfrente en vez de atravesarla debido a su mayor tenacidad a la fractura (Fig. 4.58 (b)). Después de otra indentación realizada, se observa cómo se intensifican aun más las partículas de zirconia t' y la grieta parece detener su crecimiento en la segunda partícula de zirconia t' encontrada (Figura 4.58 (c)). Después de otra indentación realizada, las partículas de zirconia t' están completamente reveladas y además se observa que la grieta continuó creciendo y parece nuevamente comenzar a rodear a la segunda partícula de zirconia t' que tenía enfrente (Figura 4.58 (d)).

La Figura 4.59 (a), muestra una micrografía de la topografía de la punta de la grieta. La prueba realizada de las indentaciones, efectivamente causó el crecimiento de la grieta de cientos de nanómetros. Se puede observar el crecimiento de la punta de la grieta y la interacción con la partícula de zirconia t' que como ya se mencionó, ésta rodea el grano de zirconia t' de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ de diámetro y parece inhibir su crecimiento en la segunda partícula de zirconia t' , Figura 4.59 (b).

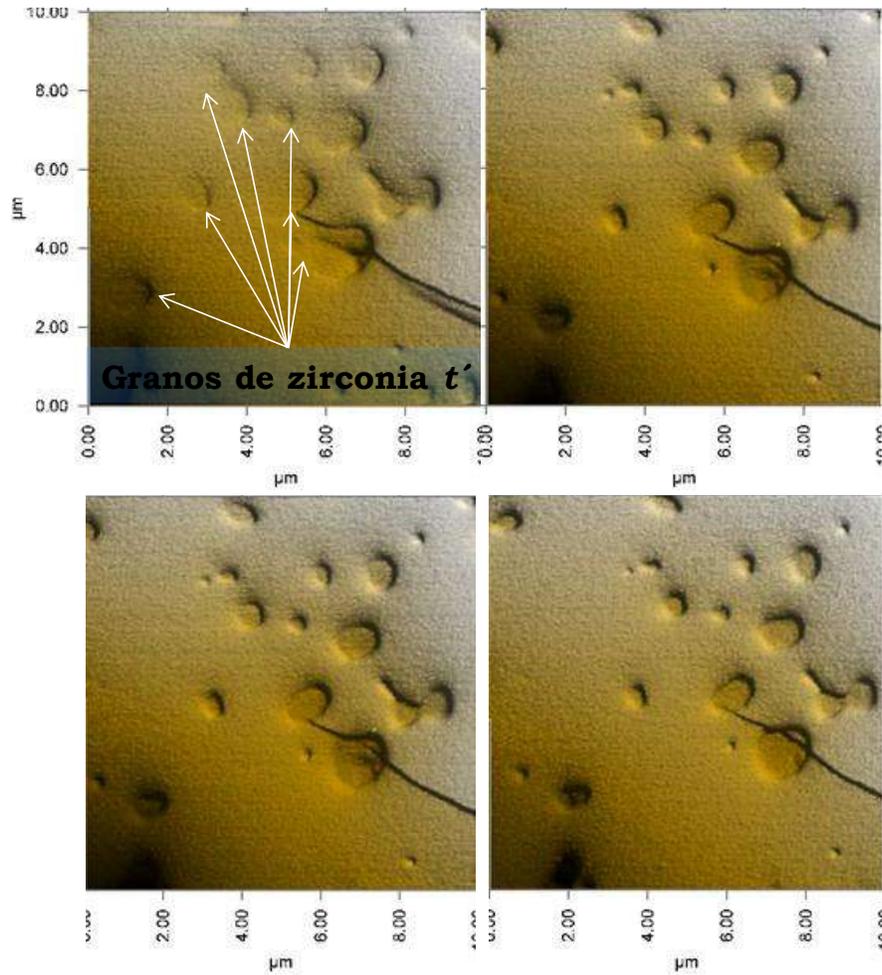


Figura 4.58. Imagen de AFM. Intensificación de los granos de zirconia t' y crecimiento de la grieta.

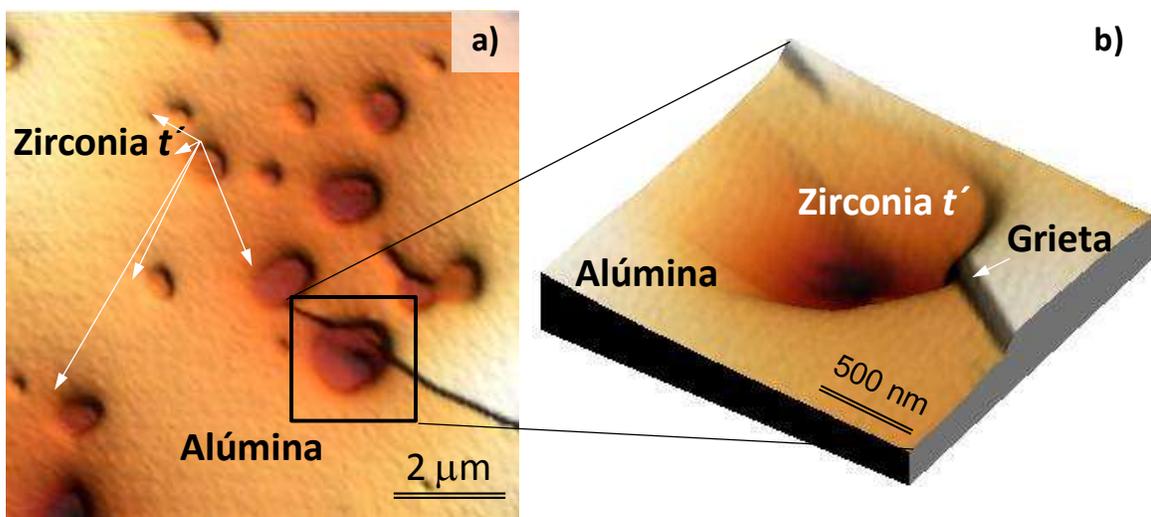


Figura 4.59. Imagen AFM del compuesto IR10: (a) comportamiento del crecimiento de la grieta alrededor de la partícula de zirconia t' , (b) mayor magnificación de la zona de proceso.

CAPITULO IV. CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones del trabajo de investigación relacionado con la síntesis, obtención y caracterización de compositos esféricos o medios de molienda para molinos de atrición de alúmina-zirconia t' con propiedades físicas mejoradas, a partir de los polvos precursores de pseudoboehmita con la adición de partículas dispersas de zirconia tetragonal en fase no transformable t' .

La síntesis de pseudoboehmita se llevó a cabo de acuerdo a la metodología reportada previamente en el trabajo de tesis de maestría [19]. En este trabajo se aborda particularmente la síntesis de zirconia en fase t' (7YSZ) seguido por la síntesis de los medios de molienda alúmina-zirconia t' y finalmente sobre la eficiencia o reforzamiento de la fase dispersa 7YSZ en la matriz de alúmina.

- Los polvos de zirconia en fase tetragonal “no transformable” t' en composición de 7.5% mol de $YO_{1.5}$, fueron exitosamente preparados por la síntesis de co-precipitación a partir de los reactivos de cloruro de zirconio octahidratado, cloruro de ytrio e hidróxido de amonio como precipitante.
- Los compositos esféricos o medios de molienda alúmina-zirconia t' (10% en peso 7YSZ) fueron exitosamente sintetizados. La fase dispersa de 7YSZ en la matriz de alúmina retardó la velocidad de transformación de la $\theta \rightarrow \alpha$ -alúmina, alcanzando una transformación completa hasta los 1300°C, sin embargo, no afectó la secuencia de transformación.
- Las partículas de 7YSZ inhibieron el crecimiento de grano de la matriz de alúmina. El tamaño de grano para los compositos sinterizados a 1550°C/2h fue de $7.6 \pm 4 \mu\text{m}$, el cual fue considerablemente reducido en un 35%

aproximadamente, tomando como referencia un medio de molienda de alúmina sin partículas de refuerzo. En los compositos sinterizados a la misma temperatura pero por 4h y a 1600°C/2h, las partículas de 7YSZ no inhibieron el crecimiento de grano de la alúmina, quedaron embebidas en los granos de alúmina o a las fronteras de estos.

- La adición de partículas de 7YSZ dentro de la matriz de alúmina inhibió el crecimiento de grano anormal de esta, solo hasta una temperatura de sinterización de “1550°C/2h”. El diámetro promedio de poro en los compositos sinterizados a 1550°C/4h fue de $0.3 \pm 0.05 \mu\text{m}$, mientras que para los sinterizados a 1600°C/2h disminuyó a $0.2 \pm 0.09 \mu\text{m}$. La densidad aparente de los compositos no fue muy significativa comparando con la densidad aparente de los medios de α -alúmina sin refuerzo. La densidad teórica del composito es de 4.133 g/cm^3 .

- La ruta alterna de procesamiento in-situ de los medios de molienda presentó una ventaja respecto de la ruta de procesamiento principal, ya que, al obtener los medios de molienda sin la etapa de calcinación y molienda se disminuye el tiempo de procesamiento y se reducen costos.

- En los compositos sinterizados a 1550°C/4h y 1600°C/2h sometidos a shock loading, se presentaron varios rasgos característicos como regiones de fractura intragranular e intergranular, regiones de macroagrietamiento y microagrietamiento, zonas de fractura por clivaje y/o deformación plástica en los granos de alúmina, sugiriendo que el inicio de la falla se encuentra a niveles sub-micrométricos dentro de un solo grano.

- El mecanismo de refuerzo presente de las partículas de zirconia 7YSZ- t' en la alúmina es debido a una combinación de esfuerzo compresivo residual en la matriz y la reorientación de los dominios ferroelástico. No se observó la fase monoclinica de la zirconia debida a la transformación martensítica de

$t \rightarrow m$ al someter los medios de molienda a esfuerzos de tensión para la preparación de las muestras para los diferentes ensayos realizados.

El efecto del reforzamiento de las partículas de 7YSZ se vio también reflejado en las propiedades mecánicas del composito, como el incremento en la tenacidad a la fractura el cual fue de $K_{IC}=4.2 \pm 0.3 \text{ MPam}^{1/2}$ si se compara con el valor de la alúmina $\sim 3 \text{ MPam}^{1/2}$.

- La dureza de indentación promedio se determinó individualmente en cada fase dentro del composito, la cual fue $H_{IT}=28.8 \pm 0.8 \text{ GPa}$ para la matriz de alúmina y de $20.0 \pm 1.0 \text{ GPa}$ para la zirconia t' .

- El módulo elástico reducido determinado por los métodos de Oliver y Pharr y el ajuste Hertziano. De la alúmina fue de $456 \pm 15 \text{ GPa}$, y de 241 GPa para la zirconia t' .

- Las pruebas de nanoindentación sobre las partículas de 7YSZ embebidas en la matriz de alúmina permitieron realzar los rasgos asociados con la ferroelasticidad en zirconia t' , dirigiendo la determinación de una posible presión de contacto promedio asociada al esfuerzo coersivo.

- Los resultados de los ensayos de nanoindentación mostraron que la fase alúmina presentó eventos de *pop-in* a bajas cargas $\approx 400\text{-}600 \text{ }\mu\text{N}$ asociados con la generación de microgrietas y cedencia mientras que en la fase zirconia t' no se mostró este efecto debido a la formación de grietas, sin embargo si se hizo presente eventos de cedencia y coercitividad.

REFERENCIAS

- [1] J. Roaesler, H. Harders, M. Baecker. 2006 Mechanical Behaviour of Engineering Materials. Springer.
- [2] A. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hutzler, M. Nebelung. 2003 Processing of High-Density Submicrometer Al_2O_3 for New Applications. *Journal of the American Ceram Society*, Vol. 86[4] 546-553.
- [3] J. Healy, A. J. Bushby, Y.-W. Mai, A. K. Mukhopadhyay. 1997 Cycle Fatigue of Long a Short Crack in Alumina. *Journal of Material Science*. Vol. 32, 741-747.
- [4] C.J. Brinker, George W. Scherer. 1990 Sol-Gel Science. Academic Press.
- [5] L. D Hart. 1990 Alumina chemicals. American Ceramic Society Inc.
- [6] G. R. Antis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D. B. Marshall. 1981 A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. *Journal of the American Ceram Society*, Vol. 64[9] 533-538.
- [7] W. H. Gitzen. 1970 Alumina as a Ceramic Material. American Ceramic Society.
- [8] Y.-M Chiang, D. P. Biernie, III, W. D. Kingery. 1997 Physical Ceramics. Principles for Ceramic Science and Engineering. Jhon Wiley and Sons, Inc.
- [9] J. T. Klopogge, H. D. Ruan, R. L. Frost. 2002 Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspor. *Journal of Materials Science*, Vol. 37, 1121-1129.
- [10] J. Zarate, G. Rosas, R. Perez. 2005 Structural Transformations of the Pseudoboehmite to α -alumina. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal*, Vol. 17[2] 181-186.
- [11] H. Chan Kao, W. Chen Wei. 2000 Kinetics and Microstructural Evolution of Heterogeneous Transformation of θ -alumina to α -alumina. *Journal of the American Ceram Society* Vol. 2, 362-368.
- [12] T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori, K. Okada. 1998 Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 9, 549-553.
- [13] E. M. Moroz, K. I. Shefer, D. A. Zyuzin, A. S.Ivanova, E.V. Kulko, V. V. Goidin, V. V. Molchanov. 2006 Local Structure of Pseudoboehmites. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 87, 367-375.
- [14] S. V. Gabelkov, R. V. Tarasov, N. S. Poltavtsev, Yu. P. Kurilo. 2009 Evolution of Phase Composition in the Thermal Decomposition of Nanosized Aluminum Hydroxides. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 48[7-8] 478-484.

-
- [15] B. Pacewska, O. KlukPloskónka, D. Szychowski. 2006 Influence of Aluminium Precursor on Physico-Chemical Properties of Aluminium Hydroxides And Oxides Part I. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 85[2] 351-359.
- [16] K. Wefers, C. Misra. 1987 Oxides and Hydroxides of Aluminium. 1987 ALCOA.
- [17] D.L. Trejo Arroyo. 2008 Obtención de Medios de Molienda para Molinos de Atrición a partir de Pseudoboehmita Sembrada Exsitu e Insitu con Semillas de α -alúmina. Tesis de Maestría, IIM-UMSNH.
- [18] R. Tertian, D. Papee. 1985 Thermal & Hydrothermal Transformations of Alumina. Journal of Physical Chemistry, Vol. 55, 341-353.
- [19] R. B. Bagwell, G. L. Messing. 1999 Effect of Seeding and Water Vapor on the Nucleation and Growth of α - Al_2O_3 from γ - Al_2O_3 . Journal of the American Ceramic Society, Vol. 82, 825-832.
- [20] L. Baca, J. Plewa, L. Pach, J. Opfermann. 2001 Kinetic Analysis Crystallization Of α - Al_2O_3 by Dynamic DTA Technique. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 66, 803-813.
- [21] J. Zárate, J. Tartaj, J.F. Fernández, M.E. Contrera, H. Juárez, R. Pérez. 2001 Seeds and Monoliths Formation from Inorganic Precursor-Derived Pseudoboehmite by Self-Producing Method. Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal, Vol. 3, 13-18.
- [22] S. Kwon, G. L. Messing. 1988 Constrained densification in boehmite-alumina mixtures for the fabrication of porous alumina ceramics. Journal of Materials Science, Vol. 33, 913-921.
- [23] Jiangong Li, Yiping Ye. 2006 Densification and Grain Growth of Al_2O_3 Nanoceramics During Pressureless Sintering. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 89[1] 139-143.
- [24] S. Kwon, G. L. Messing. 2000 Sintering of Mixtures of Seeded Boehmite and Ultrafine α -Alúmina. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 83[1] 82-88.
- [25] X. Sun, J. Li, F. Zhang, X. Qin, Z. Xiu, H. Ru. 2003 Synthesis of Nanocrystalline α - Al_2O_3 Powders from Nanometric Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 86[8] 1321-1325.
- [26] R. Petrovic, S. Milonjic, V. Jokanovic, Lj. Kostic-Gvozdenovie, I. Petrovic-Prelevic, Dj. Janackovic. 2003 Influence of Synthesis of Parameters on the Structure of Boehmite Sol Particles. Powder Technology, Vol. 133, 185-189.
- [27] J. Zárate, H. Juárez, M. E. Contreras, J. Tartaj, H. Balmori. 2001 Influence of α -Alumina Seeding on the Sinterability of Sol-Gel Derived Zirconia-Alumina Composites. Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal, Vol. 3, 19-26.
-

- [28] Y. Yoshizawa, K. Hirao, S. Kanzaki. 2004 Fabrication of Low Cost Fine-Grained Alumina Powders by Seeding for High Performance Sintered Bodies. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, 325–330.
- [29] Y. Wang, C. Suryanarayana, Linan An. 2005 Phase Transformation in Nanometer-Sized γ -Alumina by Mechanical Milling. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88, 780-783.
- [30] Chih-Peng Lin, Shaw-Bing Wen. 2002 Variations in a Boehmite Gel and Oleic Acid Emulsion under Calcination. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85[6] 1467-1472.
- [31] Chih-Peng Lin, Shaw-Bing Wen. Ting-Tai Lee. 2002 Preparation of Nanometer-Sized α -Alumina Powders by Calcining an Emulsion of Boehmite and Oleic Acid. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85[1] 129-133.
- [32] P.K. Panda, V. A. Jalees, S. U. Devi. 2006 Hydrothermal synthesis of boehmite and α -alumina from Bayer's alumina trihydrate. *Journal of Materials Science*, Vol. 41, 8386-8389.
- [33] Zhongjun Li, Xun Feng, Hongchang Yao. 2004 Ultrafine alumina powders derived from ammonium aluminum carbonate hydroxide. *Journal of Materials Science*, Vol. 39, 2267-2269.
- [34] X. Zhang, Y. Ge, SP. Hannula, E. Levanen, T. Mantyla. 2009 Process study on the formation of nanocrystalline α -alumina with novel morphology at 1000 C. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, 1915-1922.
- [35] S. Sokolov, D. Bell, A. Stein. 2003 Preparation and Characterization of Macroporous α -alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 86[9] 1481-1486.
- [36] H. Pérez Pastenes, A. Ochoa Tapia, T. Viveros. 2006 Influence of the Synthesis Method on the Properties of Ceria-Doped Alumina. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 37, 49-56.
- [37] J. Serna Saiz, G. Camargo Vargas, J.C. Moreno. 2011 Obtención de Pseudoboehmita Mediante el Método de Sol-Gel Empleando Dos Catalizadores Diferentes. *AVANCES Investigación en Ingeniería*, Vol. 13, 35-45.
- [38] Baik, Il-Joon Bae, Sunggi. 1997 Abnormal Grain Growth of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80[5] 1149-1150.
- [39] I. Nettleship, R. J. McAfee, W. S. Slaughter. 2002 Evolution of the Grain Size Distribution during the Sintering of Alumina at 1350°C. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85[8] 1954-1960.

-
- [40] Tae-Wook Sone, Joo-Hwan Han. 2001 Effect of Surface Impurities on the Microstructure Development during Sintering of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 84[6] 1386-1388.
- [41] J.R. Groza, R.J. Jhwding. 1996 Nanoparticulate Materials Densification. *NanoStructured Materials*, Vol. 7[7] 749-768.
- [42] J. H. She, T. Ohji. 2002 Rapid Densification of Alumina Ceramics with Fine Grains and High Strength. *Journal Of Materials Science Letters*, Vol. 21, 1405-1406.
- [43] D.G. Lamas, G.E. Lascalea, R.E. Juárez, N.E. Walsøe de Reza. 2000 Caracterización Estructural de Polvos Nanocristalinos de Circonia-Itria Homogeneos en Composición. IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, 925-932.
- [44] M. Rezaei, S. M. Alavi, S. Sahebdehfar, Zi-Feng Yan, H. Teunissen, J. H. Jacobsen, J. Sehested. 2007 Synthesis of Pure Tetragonal Zirconium Oxide with High Surface Area. *Journal Matter Science*, Vol. 42, 1228-1237.
- [45] N. Igawa, T. Nagasaki, Y. Ishii, K. Noda, H. Ohno, Y. Morii. 1998 Phase-Transformation Study of Metastable Tetragonal Zirconia Powder. *Journal of Materials Science*, Vol. 33, 4747-4758.
- [46] H. J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle. 2000 Transfoermation Toughening in Zirconia Containing Ceramics. Vol. 83[3] 461-487.
- [47] Ma. Yuxiang, E. H. Kisi. 2004 Tetragonal-to-Monoclinic Transformation in Mg-PSZ Studied by in Situ Neutron Diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 87[3] 465-472.
- [48] J. Zárate Medina. 2002 Procesamiento Selectivo del Compósito ZrO_2 -3% Y_2O_3/Al_2O_3 y su Caracterización. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de México.
- [49] Holleman Wiberg. 1995 *Inorganic Chemistry*, Edition 34th, Alemania. Ulrich Müller, Inorganic Structural Chemistry Editorial Wiley Second Edition.
- [50] G. Rauchs, T. Fett, D. Munz. 2002 Calculation of Autocatalytic Phase Transformation Zones in Cracked and Uncracked Zirconia Ceramics. *International Journal of Fracture*, Vol. 116, 121-140.
- [51] V. Srdic´, Ljiljana Radonjic. 1997 Transformation Toughening in Sol-Gel Derived Alumina-Zirconia Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80[8] 2056-2060.
- [52] T.A. Schaedler, R. M. Leckie, S. Kramer, A. G. Evans, C. G. Levi. 2007 Toughening of Nontransformable t' YSZ by Addition of Titania. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90[12] 3896-3901.

-
- [53] N. K. Simha. 2000 Toughening by Phase Boundary Propagation. *Journal of Elasticity*, Vol. 59, 195-211.
- [54] T. Endo, N. Miyagawa, H. Takizawa, M. Shimada. 1994 Multiphase Composites of Tetragonal Zirconia Agglomerate Dispersed into Alumina and Alumina-Zirconia Matrices. *Journal of Materials Science*, Vol. 29, 2395-2400.
- [55] R. C. Bradt, D. Munz, M. Sakai, W. White. 2011 Fracture Mechanics of Ceramics. Active Materials, Nanoscale Materials, Composites, Glass and Fundamentals. Springer.
- [56] C. Mercer, J. R. Williams, D. R. Clarke, A. G. Evans. 2007 On a Ferroelastic Mechanism Governing the Toughness of Metastable Tetragonal-Prime (t') Yttria Stabilized Zirconia. *Proceedings of the Royal Society*, Vol. 463, 1393-1408.
- [57] D. Baither, B. Baufeld, U. Messerschmidt, AH. Foitzik, M. Ruhle. 1997 Ferroelasticity of t'-Zirconia: I, High-Voltage Electron Microscopy Studies of the Microstructure in Polydomain Tetragonal Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, 1691-1698.
- [58] B. Baufeld, D. Baither, U. Messerschmidt, M. Bartsch. 1997 Ferroelasticity of t'-Zirconia: II, In situ Straining in a High-Voltage Electron Microscope. *Journal of the Ceramic Society*, Vol. 80[7] 1699-1705.
- [59] S. Stecura. 1985 Optimization of the NiCrAl-Y/ZrO₂-Y₂O₃ Thermal Barrier System. NASA Technical Memorandum 86905.
- [60] V. R. Khrustov, V. V. Ivanov, Yu. A. Kotov, A. S. Kaigorodov, O. F. Ivanova. 2007, Nanostructured Composite Ceramic Materials in the ZrO₂-Al₂O₃ System. *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 33[4] 379-386.
- [61] J.F. Bisson, D. Fournier, M. Poulain, O. Lavigne, R. Mevrel. 2000 Thermal Conductivity of Yttria-Zirconia Single Crystals, Determined with Spatially Resolved Infrared Thermography. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83[8] 1993-1998.
- [62] L. M. Lopato, L.V. Nazarenko, G.I. Gerasimyuk, A.V. Shevchenko. 1992 Isothermal Section of the ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ Phase Diagram at 1250°C. *Inorganic Materials*, Vol. 28[4] 644-647.
- [63] O. B. Ergu, M. Gürü, C. Cabbar. 2008 Preparation and Characterization of Alumina-Zirconia Composite Material with Different Acid Ratios by Sol-Gel Method, *Central European Journal of Chemistry*, Vol. 6[3] 482-487.
- [64] V. Srdic", I. Savic. 1998 Grain Growth in Sol-Gel Derived Alumina-Zirconia Composites. *Journal of Materials Science*, Vol. 33, 2391-2396.
- [65] V. Trnovcovfi, M. Starostin, V. Labas, R. Cicka. 1998 Microstructure and Physical Properties of Directionally Solidified Alumina-Zirconia Eutectic Composites. *Solid State Ionics*, 274-284.
-

-
- [66] De Aza AH, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl, R. Torrecillas. 2002 Crack Growth Resistance of Alumina, Zirconia and Zirconia Toughened Alumina Ceramics for Resistance of Alumina, Zirconia and Zirconia Toughened Alumina Ceramics for Joint Prostheses. *Biomateriales*, Vol. 23, 937-945.
- [67] J. Freim, J. Mckittrick. 1998 Modeling and Fabrication of Fine-Grain Alumina-Zirconia Composites Produced from Nanocrystalline Precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, 1773-1780.
- [68] A. G. Evans, R. M. Cannon. 1986 Toughening of Brittle Solids by Martensitic Transformations. *Acta Metallurgica*, Vol. 34[6] 761-800.
- [69] J. Chavalier, S. Deville, G. Fantozzi, J.F. Bartolomé, C. Pecharroman, J.S. Moya. 2005 Nanostructured Ceramic Oxides with a Slow Crack Resistance Closet to Covalent Materials. *Nano Letters*, Vol. 5, 1297-1301.
- [70] L. I. Podzorova, A. A. Il'icheva, L. I. Shvorneva, S. V. Kutsev, N. A. Mikhailina, O. I. Penkova . 2007 Phase Transformations in t-ZrO₂-Al₂O₃ Nanoprecursors and Formation of the Microstructure of Related Ceramic Materials., *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 33[5] 510-514.
- [71] K. Ranjbar. 2011 Microstructural Evaluation Of Zirconia Dispersed Alumina Composites. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 49[11-12] 722-729.
- [72] F. Meng, C. Liu, F. Zhang, Z. Tian, W. Huang. 2012 Densification and Mechanical Properties of Fine-Grained Al₂O₃-ZrO₂ Composites Consolidated by Spark Plasma Sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 512, 63-67.
- [73] V. V. Ivanov, V. R. Khrustov, S. N. Paranin, A. I. Medvedev, A. K. Shtolts, O. F. Ivanova, A. A. Nozdrin. 2005 Stabilized Zirconia Nanoceramics Prepared by Magnetic Pulsed Compaction of Nanosized Powders. *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 31[4] 465-470.
- [74] V.A. Kryuchkov, A.V. Galakhov. 1988 Sintering of Powders in the Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃ System obtained by the Method of Rapid Solification of the Melt as a Function of the Initial Heat Treatment. *Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 39[7-8] 237-238.
- [75] M. Chatterjee, M.K. Naskar, D. Ganguli. 2003 Sol-Emulsion-Gel Synthesis of Alumina-Zirconia Composite Microspheres. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* , Vol. 28, 217-225.
- [76] I. R. Gibson, J. T. S. Irvine. 1999 Synthesis of Metastable Tetragonal (t') ZrO₂-12 mol% YO_{1.5} by the Organic Polymerized Complex Method. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82[5] 1333-1335.
- [77] P. Den Exter, A. J. A. Winnubst A. J. Burggraaf. 1993 The Preparation and Characterization of YTZP/20 wt% Alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 11, 497-507.

-
- [78] J. Wrba, M. Lerch, G. Muller. 2000 Toughening of Alumina Ceramics by Yttrium Containing Zirconium Oxynitride. *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 19, 107-109.
- [79] A. Martín, J. Y. Pastor, J. LLorca. Comportamiento Frente al Desgaste de Alúmina y Alúmina Reforzada con Zirconia. (ICMM), (CSIC) proyecto MAT2003-05202-C02-02.
- [80] K. Cherif, B. Gueroult, M. Rigaud. 1996 Wear Behaviour of Alumina Toughened Zirconia Materials. *Wear*, Vol. 199[1], 113-121.
- [81] Ma. Yuxiang, H. Erich, Kisi. 2001 Neutron Diffraction Study of Ferroelasticity in a 3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 84[2] 399-405.
- [82] A. V. Virkar. 1998 Role of Ferroelasticity in Toughening of Zirconia Ceramics. *Key Engineering Materials*, Vols. 153-154, 183-210.
- [83] D. Baither, M. Bartsch, B. Baufeld, A. Tikhonovsky, A. Foitzik, M. Ruhle, U. Messerschmidt. 2001 Ferroelastic and Plastic Deformation of t-Zirconia Single Crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 84[8], 1755-1762.
- [84] P. Soisuwan, D. C. Chambers, D. L. Trimm, O. Mekasuwandumrong, J. Panpranot, P. Prasertdam. 2005 Characteristics and Catalytic Properties of Alumina-Zirconia Mixed Oxides Prepared by a Modified Pechini Method. *Catalysis Letters*, Vol. 103[1-2] 63-68.
- [85] A. Beitollahi, H. Hosseini-Bay, H. Sarpoolaki. 2010 Synthesis and Characterization of Al_2O_3 - ZrO_2 Nanocomposite Powder by Sucrose Process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 21[2] 130-136.
- [86] J. Zárate M., M.E. Contreras G., H. Juaréz M., R. Pérez C. 2004, Relación Microestructura-Propiedades Mecánicas y Térmicas de Compositos de Zirconia-Alúmina. *Revista Mexicana de Física*, Vol. 50, SUPLEMENTO, 54-56.
- [87] D. Sarkar, D. Mohapatra, S. Ray, S. Bhattacharyya, S. Adak, N. Mitra. 2007 Nanostructured Al_2O_3 - ZrO_2 Composite Synthesized by Sol-Gel Technique: Powder Processing and Microstructure. *Journal of Materials*, Vol. 42, 1847-1855.
- [88] J. Kuo, D. L. Bourell. 1997 Structural Evolution During Calcination of Sol-Gel Synthesized Alumina and Alumina-8 vol% Zirconia Composite. *Journal of Materials Science*, Vol. 32, 2687-2692.
- [89] W. Pyda, J. Brzezinska-Miecznik, M. M. Bucko, Z. Pedzich, A. Pyda. 2004 Composites Derived from Zirconia Nanopowders Stabilized with Ytria and Containing Alumina Particles Incorporated Physically or Chemically. *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 31[4] 564-561.
- [90] F. S. Rajo, I. Cachadiña, J. Solier, F. Guiberteau, F.L. Cumbreira. 1997 Differentiation between Pseudocubic and Cubic Phases in Y- ZrO_2 Using Rietveld Analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80[1] 232-236.

-
- [91] J. T. Irvine, R. Gibson. 2001 Qualitative X-ray Diffraction Analysis of Metastable Tetragonal (t') Zirconia. *Journal of the Ceramic Society*, Vol. 84[3] 615-618.
- [92] J. Martínez, M. Jimenez, A. Dominguez, R. Marquez. 1991 Using Raman Spectroscopy for the Determination of Phases in Monocrystalline Y-PSZ. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica*, Vol. 30[4] 251-256.
- [93] G. A. Gogotsi, V. I. Galenko, B. I. Ozerskii, T. A. Khristevich. 2005 Fracture Resistance of Ceramics: Edge Fracture Method., *Strength of Materials*, Vol. 37[5] 499-505.
- [94] G. A. Gogotsi, V. I. Galenko. 1997 Crack Resistance of Ceramics and Crystals at Room and Low Temperatures. *Problemy Prochnosti*, [3] 104-118.
- [95] G. A. Gogotsi, 1998 Crack Resistance of Ceramics and Composites with Ceramic Matrix (SEVNB Method) *Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 39[11-12] 397-403.
- [96] G. A. Gogotsi, V. I. Galenko, B. I. Ozerskii, A. D. Vasil'ev, V. I. Korban. 2000 Fracture Toughness, Strength, and other Characteristics of Yttria-Stabilized Zirconium Ceramics. *Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 41[7-8] 257-263.
- [97] J. Meza, C. Chavez. 2003 Estimación de la Tenacidad a la Fractura Mediante el Método de Indentación. *DYNA*, Vol. 70[139] 53-58.
- [98] G. A. Gogotsi, S. P. Mudrik. 2004 Fracture Resistance of Ceramics upon Edge Chipping. *Strength of Materials*, Vol. 36[5] 545-547.
- [99] W.C. Oliver, G.M. Pharr. 1992 An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. *Journal of Materials Research*, Vol. 7[6] 1564-1583.
- [100] W.C. Oliver, G.M. Pharr. 2004, Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology. *Journal of Materials Research Society*, Vol. 19[1] 3-20.
- [101] Menčík Jaroslav. 2007 Determination of Mechanical Properties by Instrumented. *Meccanica*, Vol. 42, 19-29.
- [102] Y.T. Cheng, C. M. Cheng. 1988 Relationships between Hardness, Elastic Modulus, and the Work of Indentation. *Applied Physics Letters*, Vol. 73[5] 614-616.
- [103] A. C. Fischer. 2004 Nanoindentation. *Mechanical Engineering Series*. Second Edition. Springer.
- [104] A.K. Mukhopadhyay, K. D. Joshi, A. Dey, R. Chakraborty, A. Rav, S. Biswas. 2010 Shock Deformation of Coarse Grain Alumina above Hugoniot Elastic Limit. *Journal of Materials Science*, Vol. 45, 3635-3651.

-
- [105] J. Ning, H. Ren, P. Li. 2008 Mechanical Behaviors and Damage Constitutive Model of Ceramics under Shock Compression. *Acta Mechanica Sinica*, Springer, Vol. 24, 305-315.
- [106] A. M. Rajendran, J. L. Kroupa. 1989 Impact Damage Model for Ceramic Materials. *Journal of Applied Physics*, Vol. 66[8] 3560-3565.
- [107] J. M. Martínez Rosales. 1986 Caracterización de Oxihidróxidos de Aluminio Obtenidos a Partir de "PREC" y "PROD" del proceso U.G. Tesis de químico. Universidad de Guanajuato.
- [108] J. Zárate, D. L. Trejo, M.E. Contreras, J. Muñoz. 2009 Efecto del Sembrado con α -Alúmina en la Caracterización Mecánica de Aglomerados Esféricos de Alúmina, *Revista Latinoamericana de Metalurgia*, Vol. S1[1] 385-391.
- [109] W. Pabst, G. Tichá, E. Gregorová. 2004 Effective Elastic Properties of Alumina-Zirconia Composite Ceramic-Part 3. Calculation of Elastic Moduli of Polycrystalline Alumina And Zirconia from Monocrystal Data. *Ceramics*, Vol. 48, 41-8.
- [110] D.G. Lamas, G.E. Lascalea, R.E. Juárez, N.E. Walsoe de Reca. 2000 Caracterización Estructural de Polvos Nanocristalinos de Circonia-Itria Homogéneos en Composición. IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, 925-932.
- [111] F. Sanchez-Rajo, I. Cachadiña, J.-D Solier, F. Guiberteau, F. L. Cumbreira. 1997 Differentiation between Pseudocubic and Cubic Phases in Y-ZrO₂ Using Rietveld Analysis. *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 80[1] 232-236.
- [112] N. K. BOURNE. 2011 Impact on alumina. I. Response at the Mesoscale. *Proceedings of the Royal Society*, Vol. 462, 3061-3080.
- [113] N. K. BOURNE. 2006 Impact on Alumina. II. Linking the Mesoscale to the Continuum. *Proceedings of the Royal Society*, Vol. 462, 3213-3231.
- [114] C. R. Brooks, A. Choudhury. 2002 Failure Analysis of Engineering Materials. Professional Engineering. McGraw-Hill.
- [115] D. Lorenz, A. Zeckzer, U. Hilpert. 2003 Pop-in Effect as Homogeneous Nucleation of Dislocations During Nanoindentation. *Physical Review B*, Vol. 67, 1-4.
- [116] J.E. Bradby, J.S. Williams, M.V. Swain. 2004 Pop-in Events Induced by Spherical Indentation in Compound Semiconductors. *Journal of Materials Research*, Vol. 19[1] 380-386.
- [117] P. Twigg, F. Riley. 2002 Nanoindentation Investigation of Micro-Fracture Wear Mechanisms in Polycrystalline Alumina, *Journal of Materials Science*, Vol. 7, 845-853.
- [118] H. L. Wen, Y. Y. Chen, F. S Yen, C. Y Huang. 1999 Size Characterization of θ - and α -Al₂O₃ Crystallites during Phase Transformation. *NanoStructured Materials*, Vol. 11[1] 89-101.
-